Научно-исследовательский институт бетона
и железобетона
НИИЖБ

В. В. Патуроев

доктор технических наук, профессор

ПОЛИМЕРБЕТОНЫ



Москва
Стройиздат
1987

Печатается по решению секции Научно-технического совета НИИЖБ Госстроя СССР

Патуроев В. В.

П 20 Полимербетоны / НИИ бетона и железобетона. — М.: Стройиздат, 1987. — 286 с.: ил.

ISBN 5-274-00089-4

Приведены основные сведения о полимербетонах и их классификации. Даны основные характеристики исходных материалов, освещены общие закономерности структурообразования полимербетонов и физико-химические основы проектирования их составов. Описаны полимербетоны, обладающие специальными свойствами. Уделено внимание вопросам технологии полимербетонных изделий и конструкций. Обобщен опыт их применения в строительстве. Показана технико-экономическая эффективность использования полимербетонов.

Для инженерно-технических работников промышленности строительных материалов.

П $\frac{3203000000-712}{047(01)-87}$ 129—88 ББК 38.33

ISBN 5-274-00089-4

ПРЕДИСЛОВИЕ

За истекшие 30 лет химическая промышленность изменила облик современного мира в такой степени, которую никто не мог предположить еще четверть века назад. В книге «Мир в 2000 году» Х. Байнхауэр и Э. Шмакке пишут: «В истории промышленности вряд ли найдется еще один пример столь бурного развития: за истекшие 30 лет мировое производство синтетических материалов возросло в 80 раз. В 1929 г. оно составляло всего 90 тыс. т, а в середине 50-х годов достигло более 3 млн. т, т. е. достигло объема мирового производства алюминия и меди. В настоящее время оно превышает объем производства всех цветных металлов» [31].

Начиная с 1955 г. производство полимерных материалов удваивалось каждое пятилетие. Так, если в 1955 г. мировое производство полимерных материалов и синтетических смол составило 3,3 млн. т, то в 1990 г. оно будет равно примерно 420 млн. т. Согласно [31], к 1990 г. годовое потребление полимерных материалов опередит потребление черных металлов в объемном выражении.

В Советском Союзе темпы роста производства полимерных материалов и синтетических смол чрезвычайно высоки. В 1985 г. было выпущено более 5 млн. т (без учета производства синтетических волокон). В соответствии с Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года, утвержденными на XXVII съезде КПСС, и постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О комплексной программе химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года» планируется обеспечить рост производства химической продукции в двенадцатой пятилетке на 130—131% по сравнению с 1985 г. Предусматривается довести производство синтетических смол и пластичных масс в 1990 г. до 6,8—7,1 млн. т и расширить их использование в строительстве.

Одна из эффективных областей применения полимерных материалов в строительстве — создание на их основе высокопрочных и химически стойких полимербетонов, которые в зависимости от вида полимерного связующего и наполнителя могут обладать высокой плотностью, прочностью и химической стойкостью к большинству промышленных агрессивных сред. При этом для полимербетонов расход полимерного связующего может составлять от 5 до 10% общей массы.

К числу наиболее распространенных бетонов на полимерных материалах следует отнести полимербетоны, полимерцементные и полимерсиликатные бетоны, бетонополимеры и полимерсерные бетоны. Из их числа можно выделить полимербетоны, получаемые полностью на синтетическом связующем, и полимерсерные бетоны. Этим

материалам присущи не только высокая плотность, прочность, химическая стойкость и долговечность, но и высокие диэлектрические или электропроводящие характеристики. Кроме того, они сравнительно просты в изготовлении, и поэтому наиболее распространены в промышленном строительстве.

Полимербетоны впервые появились в Советском Союзе. Идея их создания принадлежит В. И. Итинскому и Н. Н. Остер-Волкову (1956 г.). В 1961—1962 гг. комплексные исследования этих прогрессивных материалов начались в НИИЖБе, ВИСИ, МИИТе, Гипроцветмете и других организациях. В результате этих работ появилась новая отрасль строительной индустрии — промышленное производство химически стойких армополимербетонных конструкций, совершен сравнительно быстрый переход от разработки нового материала и экспериментально-теоретических исследований до серийного производства этих конструкций.

В лаборатории полимербетонов НИИЖБа (В. В. Патуроев, Н. А. Мощанский, И. Е. Путляев, Г. К. Соловьев, А. Н. Волгушев и др.) и Институте физической химии АН СССР (П. И. Зубов, Л. А. Сухарева) разработаны теоретические основы структурообразования, изучены физико-механические свойства, химическая стойкость, внутренние напряжения, реология и другие характеристики полимербетонов и основы заводской технологии их изготовления.

В Гипроцветмете (А. М. Фанталов, И. И. Иванова и др.) совместно с МИИТом (С. С. Давыдов, А. И. Чебаненко и др.) и ВИСИ (А. М. Иванов, В. Е. Беляев и др.) проводились исследования напряженно-деформированного состояния, разрабатывались основы проектирования и методики расчета армополимербетонных конструкций. Заслуженной известностью в этой области пользуются работы В. А. Воскресенского, И. М. Елшина, В. Г. Микульского, А. Т. Болдуева и многих других ученых.

Известны исследования в области полимербетонов и многих зарубежных ученых — К. Гамского (Бельгия), Л. Кукачка, Д. Дикоу, К. Селендера, Д. Фоулера, М. Гуносекерана, Г. Депью (США), М. Кюбо, и А. Поле (Франция), Х. Шульца, Е. Шпека, Р. Крайса, Х. Пешке (ФРГ), Р. Бареша и Л. Скупина (ЧССР), Е. Охама, К. Окада и К. Имамура (Япония) и др.

В предлагаемой читателю монографии обобщен опыт исследований и практического использования полимербетонов, в том числе в области физико-химических основ структурообразования и структурной прочности полимербетонов, методов подбора оптимальных составов, их основных физико-механических свойств, заводской технологии изготовления и внедрения в различных отраслях народного хозяйства.

Глава 1. ПОЛИМЕРБЕТОНЫ — НОВЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Общие сведения о П-бетонах

Среди крупнейших потребителей полимерных материалов на одном из первых мест стоит строительная индустрия. Широкому применению полимерных материалов в строительстве способствуют не только высокая химическая стойкость, хорошие декоративные свойства многих из них, но и сравнительная простота применения, технологичность и другие свойства.

Следует, однако, отметить, что на многих промышленных предприятиях в условиях сильного агрессивного воздействия повышенного давления и температуры термопластичные полимерные материалы быстро стареют, а ненаполненные термореактивные, имея высокий коэффициент температурных деформаций, отслаиваются от защищаемых конструкций. Как показывает практика эксплуатации многих промышленных предприятий, защита строительных конструкций полимерными покрытиями малоэффективна и во многих случаях не обеспечивает необходимой надежности и долговечности сооружений [94, 105, 106].

В связи с этим в самых разнообразных отраслях промышленности все ощутимей сказывается отсутствие строительных материалов, которые сочетали бы высокую химическую стойкость с высокой прочностью и долговечностью.

Успехи химии в области синтеза полимеров открывают практически неограниченные возможности для изготовления материалов с самыми разнообразными свойствами. Открытие новых способов синтеза и модифицирования полимеров позволяет получать новые виды мономеров и олигомеров, сополимеров — блоксополимеров и привитых сополимеров [36, 37, 87]. В Советском Союзе освоен промышленный выпуск большой группы синтетических смол, обладающих разнообразными свойствами. Многие из них имеют небольшую начальную вязкость, хорошо смачивают поверхность минеральных наполнителей и заполнителей и образуют с ними прочные композиции, обладающие высокой плотностью, химической стойкостью, прочностью, высоким электрическим сопротивлением и другими положительными свойствами.

В то же время необходимо отметить, что полимерные материалы, и в том числе синтетические смолы, еще сравнительно дороги и дефицитны, поэтому применение их в строительстве наиболее рационально в виде высоконаполненных композиций.

Полимербетоны представляют собой новые эффективные химически стойкие материалы, у которых степень наполнения минеральными наполнителями и заполнителями доходит до 90—95% массы. Эти новые материалы, созданные советскими учеными, стоят вне конкуренции с другими наполненными полимерными композициями по расходу полимерного связующего, которое составляет всего 5—10% общей массы полимербетона; естественно, стоимость такого материала сведена к минимуму.

При сравнительно небольшом расходе полимерного связующего на единицу массы полимербетоны обладают высокой плотностью, прочностью, химической стойкостью и многими другими положительными свойствами. Соответствующий выбор связующего, наполнителей и заполнителей позволяет получать полимербетоны с высокими диэлектрическими характеристиками или, наоборот, обладающие хорошей электропроводностью. Разработаны составы специальных бетонов с высокими защитными свойствами от различных излучений. При этом высокая степень наполнения позволяет резко снизить усадку, которая становится равной усадке цементных бетонов, и существенно повысить модуль упругости, что позволяет применять такие бетоны в несущих и весьма ответственных конструкциях. Например, разработаны составы тяжелых полимербетонов плотностью 2200—2400 кг/м^3, имеющих предел прочности на сжатие: на основе фенолоформальдегидных смол 40—60, карбамидных 50—80, полиэфирных 80—120 и фураново-эпоксидных до 160 МПа.

Эксплуатация полимербетонных изделий и конструкций, в том числе различных емкостей, травильных и электролизных ванн, в производственных условиях при воздействии высокоагрессивных сред показала их высокую надежность и эффективность.

Среди наиболее интересных областей применения в зарубежной практике следует отметить использование полимербетонов для изготовления труб, коллекторов, емкостей для хранения агрессивных жидкостей, при строительстве подводных сооружений, ремонте и восстановлении строительных конструкций. Новым и весьма эффективным является употребление полимербетонов (вместо металла) для изготовления корпусов редукторов, центробежных насосов и тому подобных изделий, а также станин высокоточных станков.

В настоящее время в зарубежных странах для изготовления полимербетонов применяют около 10 типов различных мономеров или олигомеров, которые в комбинациях с модифицирующими добавками позволяют получить более 30 разновидностей полимербетонов. Однако наибольшее предпочтение по-прежнему уделяется полимербетонам на основе полиэфирных и эпоксидных смол и мономера метилметакрилата (ММА).

Расчеты зарубежных ученых показали, что если принять условные энергозатраты на единицу массы при производстве бетона равными 1, то для полимербетонов они будут составлять 2,5, стали 5—7, фарфора для изоляторов 5—10 и алюминия 7,5—10. Если ввести коэффициент экономической эффективности (отношение экономического эффекта от улучшения свойств к стоимости материала) и принять его равным 1 для обычного бетона, то для бетонополимеров этот коэффициент доходит до 3, а для полимербетонов до 4 и выше. Эти данные подтверждают высокую экономическую эффективность применения полимербетонов в различных отраслях промышленности и строительства.

1.2. Классификация П-бетонов

Поиск путей повышения прочности, плотности, химической стойкости и долговечности бетона и железобетона привели к созданию обширной группы П-бетонов с добавками полимеров или на основе полимеров, названия которых складывались произвольно и без должного обоснования. Например, цементные бетоны с добавками полимеров одни авторы называли полимерцементными, другие цементно-полимерными бетонами, подчеркивая, что полимерные добавки только улучшают свойства цементного вяжущего. Бесцементные бетоны на синтетическом связующем (полимербетоны) именовались щебеночными пластбетонами, пластобетонами, органоминеральными бетонами и т. п. Иногда полимербетонами называли полимеррастворы, мастики и другие подобные материалы. Такая произвольно сложившаяся терминология

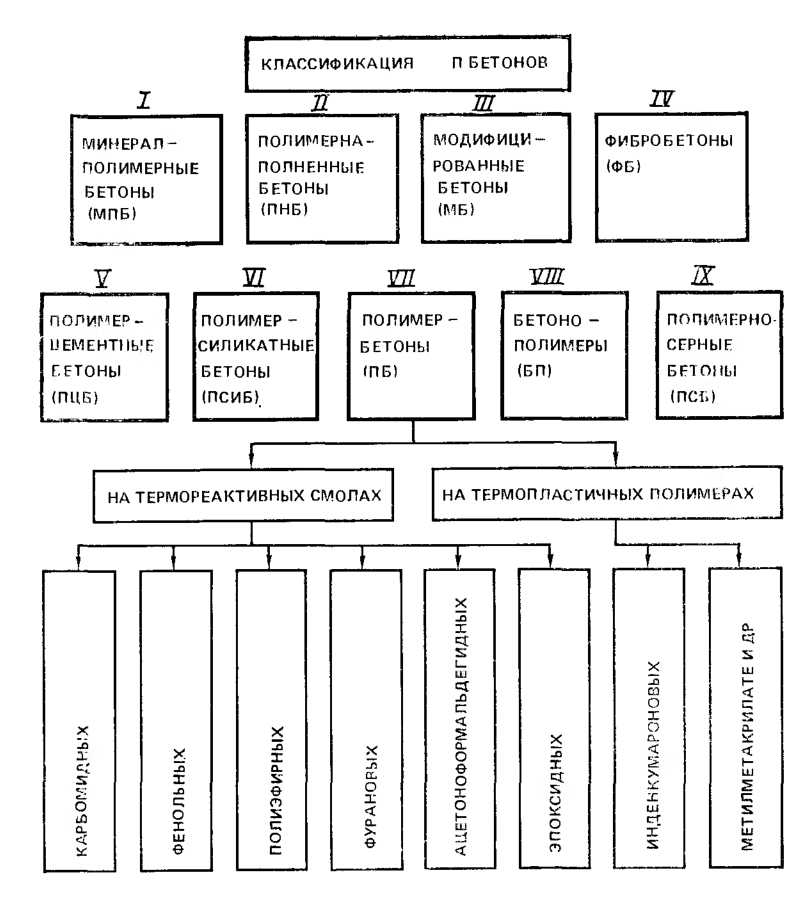


Рис. 1. Классификация П-бетонов

вносила путаницу, а иногда и затрудняла понимание описываемых явлений.

Автором была предпринята попытка разработать единую классификацию и терминологию применительно к П-бетонам. В дальнейшем эта классификация уточнялась и дорабатывалась [105].

По этой классификации (рис. 1) специальные бетоны с добавками полимеров или на их основе (П-бетоны) делятся на следующие виды:

минералополимерные бетоны (МПБ) — бетоны с минеральными наполнителями, обработанными полимерами;

полимернаполненные бетоны (ПНБ) кроме минеральных наполнителей и заполнителей содержат полимерные наполнители;

модифицированные бетоны (МБ) — бетоны с малыми добавками полимеров;

фибробетоны (ФБ) — бетоны, армированные стальным, стеклопластиковым или полимерным волокном;

полимерцементные бетоны (ПЦБ) представляют собой цементные бетоны, в процессе приготовления которых в смесь добавляют кремнийорганические или водорастворимые олигомеры и полимеры, водные эмульсии типа поливинилацетатной, водорастворимые эпоксидные смолы и др.;

полимерсиликатные бетоны (ПСИБ) — кислотостойкие бетоны на основе жидкого стекла, в состав которых в процессе приготовления вводят полимерные добавки. Введение в состав таких бетонов фурилового спирта или некоторых других олигомеров делает полимерсиликатные бетоны практически непроницаемыми для растворов различных кислот;

бетонополимеры (БП) — цементные бетоны, которые после завершения процессов твердения и структурообразования подвергают сушке и пропитке различными мономерами или олигомерами с их последующей радиационной или термокаталитической полимеризацией в поровой структуре бетона. Пропитка цементных бетонов мономерами или олигомерами обеспечивает возможность получения бетонополимеров, обладающих высокими плотностью и прочностью[1];

серные и полимерсерные бетоны (ПСБ) — высоконаполненные композиции на основе расплавленной серы с различными модифицирующими добавками и минеральных заполнителей и наполнителей без использования минеральных вяжущих и воды;

полимербетоны — высоконаполненные композиции, полученные на основе синтетических смол или мономеров и химически стойких наполнителей и заполнителей без участия минеральных вяжущих и воды. Полимербетоны

[1] К бетонополимерам с определенной натяжкой можно отнести и бетоны, пропитанные серой. Пропитка цементных бетонов расплавленной серой позволяет получать серные и полимерсерные бетоны с более низкими прочностными характеристиками, чем у бетонополимеров, но стоимость серы в 10 раз ниже стоимости мономеров, а процесс пропитки значительно проще.

содержат в своем составе не менее трех фракций наполнителей и заполнителей: мелкодисперсные наполнители с размером частиц менее 0,15 мм, заполнители — песок с размером зерен до 5 мм и щебень с размером зерен до 50 мм. В отличие от полимербетонов полимеррастворы не содержат в своем составе щебня, мастики содержат только одну мелкодисперсную фракцию наполнителя.

Учитывая, что полимербетоны обладают более высокими положительными характеристиками по сравнению с другими видами П-бетонов и нашли наибольшее практическое применение в различных отраслях промышленности, этим материалам в дальнейшем и уделяется основное внимание.

Основные свойства полимербетонов определяются химической природой синтетической смолы, видом и содержанием мелкодисперсной фракции наполнителей. Крупные фракции заполнителей (песок и щебень), выполняя в основном роль скелета, влияют на основные физико-механические свойства в меньшей степени. Поэтому для неармированных материалов после слова «полимербетон» указывают сокращенное название полимерного связующего и вид мелкодисперсного наполнителя; для армированных материалов перед названием материала упоминают вид армирования, например полимербетон ФАМ на андезите, полимербетон ПН на маршаллите, сталеполимербетон ФАМ на аглопорите и т. д.

Полимербетоны могут быть получены как на основе термореактивных, так и термопластичных полимеров (см. рис. 1). В то же время следует отметить, что полимербетоны, предназначенные для изготовления несущих строительных конструкций, изготовляют в основном на основе термореактивных смол, термопластичные же полимеры в большинстве случаев используются для полимербетонов, которые применяют в защитных облицовках и в виде декоративно-отделочных материалов.

Из большого разнообразия термореактивных и термопластичных смол эпоксидные и полиуретановые смолы еще дороги и дефицитны, поэтому полимербетоны на фурановых, фенольных, полиэфирных, карбамидных смолах и мономере ММА в настоящее время находят наибольшее распространение. Особенно перспективны для несущих конструкций легкие химически стойкие полимербетоны, на пористых заполнителях с плотностью $\rho = 1600...1800$ кг/м^3 и прочностью на сжатие $R_{сж} = 60...80$ МПа. Все шире используются полимербетоны на фенольных и ацетоноформальдегидных смолах. Полимербетоны на фураново-эпоксидных компаундах типа ФАЭД применяются в гидротехнических сооружениях.

Весьма целесообразны сверхлегкие теплоизоляционные полимербетоны для ограждающих конструкций на основе карбамидных смол и полиизоцианатных композиций с использованием в качестве легких заполнителей перлита и пеностекла с плотностью $\rho = 400...500$ кг/м^3 и прочностью на сжатие $R_{сж} = 5...6$ МПа.

Удобоукладываемость полимербетона так же, как и цементных бетонов, определяется жесткостью смеси. Жесткость полимербетонных смесей зависит от вида и принятого количества синтетической смолы, от дисперсности наполнителя и соотношения между фракциями наполнителя и заполнителей. По жесткости полимербетонные смеси можно разделить на четыре основные группы, средние составы которых приведены в табл. 1. При этом меньшие значения количества смолы относятся к тяжелым бетонам, а большие — к легким на пористых заполнителях.

Таблица 1. Удобоукладываемость полимерных смесей

Материал	Пластичность полимербетонной смеси в зависимости от состава			
	пластичная	нормальная	жесткая	сухая
Щебень	51—52	53—55	56—57	58—60
Песок	23—24	25—26	25—27	27—28
Минеральная мука	10—12	10—11	8—9	6—7
Синтетическая смола	12—15*	9—12	6—8,5	5—6

* Количество отвердителя выбирается в зависимости от принятого расхода смолы.

За рубежом распространены легкие теплоизоляционные полимербетоны на основе гранулированного пеностекла и керамзита и вспененных полиуретановых смол. В Советском Союзе выпуск таких полимербетонов сдерживается дефицитностью и высокой стоимостью полиуретановых смол. В двенадцатой пятилетке выпуск этих смол значительно возрастет, и полимербетоны на их основе будут применяться в строительстве во все больших объемах.

Классификация полимербетонов по видам полимерного связующего и видам отвердителей приведена в табл. 2.

Таблица 2. Основные виды полимербетонов

Класс полимербетонов	Вид полимербетона	Синтетическая смола	Отвердитель
Фурановые	Фурфуролацетоновый ФА или ФАМ, ФАМ-М, ФАМ-Ф	Фурфуролацетоновая смола ФА или ФАМ и др.	Бензолсульфокислота (БСК), серная кислота, СККП и др.
	Фураново-эпоксидный ФАЭД	Фураново-эпоксидный компаунд	Полиэтиленполиамин (ПЭПА), ДЭТА, ГМД и др. БСК
	Фураново-меламиновый	Фураново-меламиновый компаунд	
	Фуриловый ФС	Фуриловый спирт	Хлорное железо, БСК
Полиэфирные	Полиэфирмалеинатный ПН	Полиэфирные смолы: ПН-1, ПН-3, ПН-62, ПНС-609-22М и др.	Инициаторы — перекиси и гидроперекиси Ускорители — нафтенат кобальта и др.
	Полиэфиракрилатный	Полиэфирные смолы МГФ-9, ТГМ-3 и др.	То же
Фенолоформальдегидные	Фенолоформальдегидные ФФС	Фенолоформальдегидные смолы СФЖ-3032, СФЖ-3016 и др.	БСК, контакт Петрова
Мочевиноформальдегидные	Мочевиноформальдегидный МФ	Мочевиноформальдегидная смола КФЖ и др.	Солянокислый анилин и др.
Ацетоноформальдегидные	Ацетоноформальдегидный АЦФ	Ацетоноформальдегидная смола АЦФ-2, АЦФ23	ПЭПА и 25% NaOH
Виниловые	Виниловые ММА	Мономер метилметакрилат ММА	
Эпоксидные	Эпоксидный ЭД	Эпоксидные смолы ЭД-16, ЭД-20 и др.	ПЭПА, УП-633М и др.
	Эпоксидный ЭП	Эпоксиднополиамидный компаунд	Полиамидные смолы ПО-200 и др.

Разработанная классификация и терминология к настоящему времени получила признание не только в Советском Союзе, но и за рубежом. В процессе дальнейшей работы эта классификация, естественно, будет уточняться и дорабатываться.

Глава 2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Синтетические смолы, мономеры, отвердители и добавки

Полимербетоны как высоконаполненные полимерные композиции могут быть получены практически на любых синтетическом связующем, наполнителе и заполнителе. Однако в силу различных причин, в том числе связанных со стоимостью и дефицитностью, а также тех требований по плотности, прочности, деформативности, химической стойкости и ряду других характеристик, которые предъявляют к полимербетонам, определился сравнительно небольшой круг (12—15 видов) полимерных связующих, наиболее распространенных при производстве полимербетонов как в Советском Союзе, так и за рубежом [56, 94, 102, 105, 126, 130, 156].

При промышленном изготовлении полимербетонов в Советском Союзе в основном используются термореактивные смолы типа фурфуролацетоновых, фураново-эпоксидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных, карбамидных, ацетоноформальдегидных, значительно реже термопластичные типа инденкумароновых, мономеров винилового ряда и др. (см. табл. 2).

Фурановые смолы. Из фурановых смол преимущественно применяют фурфуролацетоновые смолы ФА, ФАМ и 4ФА. Эти смолы еще недостаточно изучены, и их структурные формулы определены в первом приближении. Исходными материалами для получения этих смол служат фурфурол и ацетон.

Фурфурол — бесцветная жидкость с характерным запахом миндаля. Плотность фурфурола при 20°С 1,1594 г/см^3, температура кипения 162°С. При хранении фурфурол медленно окисляется, в результате чего постепенно темнеет до черно-коричневого цвета.

В. И. Итинским и другими исследованы реакции конденсации фурфурола и ацетона при их различных молярных соотношениях. При этом предполагается, что в результате реакций при молярном соотношении фурфурола и ацетона 1:1 образуется ФА; при соотношении 1,5:1 — смола ФАМ; при 4:1 — смола 4ФА.

Исследования качественного и количественного состава продуктов конденсации фурфурола и ацетона методами тонкослойной хроматографии и вакуумной разгонки

показали, что смола ФА представляет собой сложный продукт, состоящий из многих химических соединений. Смола ФА содержит, %: монофурфурилиденацетон — 52—56, дифурфурилиденацетон — 20—26, монофурфурилидендиацетон — 15—26, полимерные продукты — 2—3, фурфурол — 0,5, ацетон — до 1, золу — 0,1—0,3.

Помимо указанных компонентов в состав смол ФА и ФАМ могут входить фурфурилидендиацетон, тетрафурфурилиденацетон, диацетоновый спирт, оксид мензитила.

Смола ФАМ содержит около 35% монофурфурилиденацетона. В смоле 4ФА монофурфурилиденацетон практически отсутствует. В этом случае основным продуктом является дифурфурилиденацетон, который растворен в непрореагировавшем фурфуроле, которого может содержаться до 35% [105].

Фурфуролацетоновые смолы ФА и ФАМ (ТУ 5902.039.07—79) — однородные темно-коричневые жидкости с вязкостью 25—40 с по ВЗ-4. Важная особенность этих смол — способность к длительному хранению даже при отрицательных температурах.

Различное соотношение монофурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона в значительной степени сказывается на механизме полимеробразования, в результате чего из различных марок фурановых смол может быть получено связующее с различными свойствами:

Некоторые свойства фурфуролацетоновых смол различных марок

	ФА	ФАМ	4ФА
Плотность, г/см³	1.14	1.137	1,192
Вязкость, с	25—40	24	17
Скорость полимеризации, с	45—55	50—70	10—20
Содержание воды, %	0.6—0,8	0.4—0,5	0,12
» фурфурола, %	1,1	1.2—1.3	25—35
» сухого остатка	79—80	87—88	64—65
Кислотное число, мг КОН	8.07	17,7	1,08
pH водной вытяжки	4.2	4,65	5,65

Для фурановых смол типа ФА, содержащих до 50% монофурфурилиденацетона, в процессе полимеробразования преобладают реакции поликонденсации. При поликонденсации выделяется некоторое количество воды, которая ослабляет связи полимера с наполнителем и заполнителем и тем самым ухудшает физико-механические свойства наполненной композиции. Кроме того, при отверждении монофурфурилиденацетона пространственная

сшивка молекул происходит не в достаточной степени, поэтому чем больше в исходной смоле монофурфурилиденацетона, тем сетчатая структура более разрежена. Это сказывается на прочности, деформативности и теплостойкости образовавшейся композиции.

В процессе поликонденсации фурфуролацетоновой смолы ФАМ образуется продукт с меньшим содержанием монофурфурилиденацетона и выделяется меньшее количество воды. Это благоприятно сказывается на адгезионных связях смола — наполнитель, пространственной сшивке молекул и физико-механических свойствах полимербетона в целом.

Дифурфурилиденацетон — основной продукт фурфуролацетоновой смолы 4ФА — способен образовывать наиболее разветвленную пространственную сетку. Но в этой смоле содержится до 35% фурфурола, влияние которого на физико-механические свойства полимера еще недостаточно изучено.

Выполненные исследования показывают, что композиции на основе смолы 4ФА обладают более высокой химической стойкостью и теплостойкостью. В то же время реакционная способность этой смолы значительно выше, чем у ФА или ФАМ. Этим объясняется малая жизнеспособность композиции на основе 4ФА после введения отвердителя (10—15 мин) и большая интенсивность реакции отверждения, сопровождаемая значительным выделением теплоты.

Малые сроки жизнеспособности затрудняют работу с этими смолами, а высокая температура саморазогрева вызывает значительные температурные напряжения, которые, по всей вероятности, являются причиной более низких показателей прочности. Так, предел прочности $R_{сж}$ полимеррастворов, содержащих 13% связующего, в зависимости от вида смолы составляет для ФА, ФАМ и 4ФА соответственно 95,4; 111 и 68 МПа.

В этих составах в качестве наполнителя была использована андезитовая мука, в качестве заполнителя — кварцевый песок.

Приведенные результаты подтверждаются исследованиями кратковременной и длительной прочности, деформативности и ползучести полимербетонов, изготовленных на различных видах фурфуролацетоновых смол.

Следует отметить, что в последнее время в Ферганском отделении НИИпластмасс получены хорошие ре-

зультаты при использовании мастик на основе смолы 4ФА, наполненной лигнином. Через 6 ч степень отверждения таких составов составляет более 90%, что дает возможность использовать эти материалы при срочных работах по ремонту фундаментов, полов, футеровок оборудования и др.

Отверждение фурановых смол при обычной температуре происходит наиболее полно по ионному механизму. В качестве отвердителей фурановых смол могут быть использованы безводные ароматические сульфокислоты или сульфохлориды (толуолсульфокислота, п-толуолсульфохлорид, п-толуолсульфокислота, бензолсульфокислота и др.), минеральные кислоты (серная, фосфорная, соляная и др.), хлориды металлов (хлорное железо, хлорный алюминий и др.) [87, 105].

Ароматические отвердители, как правило, — кристаллические вещества, поэтому перед употреблением их необходимо предварительно растворять или плавить, что связано с определенными технологическими трудностями. Кроме того, сульфокислоты, являясь катализаторами, не взаимодействуют со смолами, и, будучи растворимы в воде, могут легко экстрагироваться, что приводит к увеличению пористости и ухудшению физико-механических свойств отвержденного полимера. Несмотря на это, они чаще всего применяются при отверждении фурановых смол.

Хлористые металлы более дороги и дефицитны и обладают меньшей реакционной способностью.

Концентрированная серная кислота — чрезвычайно активный отвердитель. Процесс отверждения композиций под действием такой кислоты протекает очень бурно с большим выделением теплоты, что является одной из основных причин ухудшения физико-механических свойств отвержденных продуктов.

Таким образом, все перечисленные отвердители обладают теми или иными недостатками и не позволяют получить полимерные композиции с максимально возможными физико-механическими свойствами.

В работе [95] приведены результаты исследований по снижению реакционной способности серной кислоты путем разбавления последней дибутилфталатом, полиэфиракрилатными смолами или фурфуролом. Однако, по нашему мнению, использование таких разбавителей значительно удорожает отвердитель (используется до 50% разбавителя); появляется дополнительная операция — разбавление серной кислоты, которая может быть оправдана только при массовом изготовлении двухкомпонентного отвердителя; дибутилфталат и полиэфиракрилатные смолы являются не только разбавителями, но и в какой-то степени — пластификаторами, снижающими модуль упругости и увеличивающими деформативность полимербетона.

Весьма интересен и перспективен способ блокировки ароматических отвердителей, в частности бензолсульфокислоты после отверждения ионообменными смолами [156]. Введение сравнительно небольшого количества ионообменной смолы аминного типа (2—4% по массе ФА или ФАМ) снижает количество экстрагируемой бензолсульфокислоты примерно на 25—30%. Наблюдаемое при этом небольшое снижение начальной прочности (на 10—12%) полностью компенсируется при длительном воздействии на полимербетон воды или растворов кислот. Поэтому в состав полимербетона, предназначенного для конструкций, эксплуатируемых в условиях постоянного контакта с агрессивными жидкостями (трубы, лотки, емкости, баковая аппаратура и т. д.), рекомендуется вводить 2—4% ионообменных смол.

В настоящее время для полимербетона ФА или ФАМ в большинстве случаев в качестве отвердителя используют бензолсульфокислоту.

Бензолсульфокислота $C_6H_5SO_3H$ (БСК) — кристаллический продукт темно-серого цвета с относительной молекулярной массой 158,18. Эта кислота хорошо растворяется в воде, ацетоне, фурфуроле и этиловом спирте; адсорбирует влагу из воздуха.

Техническая БСК состоит из моносульфокислоты бензола — 98,4—98,6%; свободной H_2SO_4 — 1,2—1,4% и бензола — не более 0,2% (ТУ МХП 307—54).

Исследования НИИЖБа и других организаций по использованию в качестве отвердителя фурановых смол серной кислоты, разбавленной контактом Петрова, показали, что при соотношении этих продуктов от 1:1 до 1:2 оптимальное количество отвердителя лежит в пределах 10—15%. В этом случае степень полимеризации связующего и прочностные характеристики полимербетонов ФАМ, как правило, выше характеристик аналогичных составов при их отверждении БСК. Серная кислота, разбавленная контактом Петрова, названная нами отверди-

телем СККП, более технологична по сравнению с БСК — отпадает операция разогрева, исключается возможность кристаллизации при охлаждении (что характерно для БСК), хотя и появляется операция перемешивания двух жидких продуктов. Исследования отвердителя СККП показали, что на производстве необходимо в более широких масштабах применять этот отвердитель.

Фурановые смолы находят все большее применение и в виде различных модификаторов и компаундов.

Из этой группы связующих большой интерес представляет связующее ФАЭД — компаунд, состоящий из 70—80% фурфуролацетоновой смолы ФА или ФАМ и 20—30% эпоксидной смолы. Полимербетоны на основе этого связующего обладают высокой прочностью (более 100 МПа), плотностью и высокими диэлектрическими характеристиками. Компаунд отверждается полиэтиленполиамином, что способствует хорошему совмещению полимербетонов на его основе с цементными бетонами. К недостаткам полимербетонов ФАЭД следует отнести пониженную кислотостойкость.

В качестве связующего весьма перспективна фурановомеламиновая композиция. Полимербетоны, полученные на этом связующем обладают высокой плотностью и более высокой прочностью после длительного выдерживания в воде.

Полиэфирные смолы. Все большее практическое применение в строительстве находят полиэфирные ненасыщенные смолы, которые в зависимости от типа соединений разделяют на полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

Полиэфирмалеинаты — смолы, относящиеся к классу термореактивных полимеров, получаемых методом поликонденсации. Ненасыщенные полиэфирмалеинатные смолы являются олигомерами и принадлежат к классу гетероцепных полиэфиров, сложная эфирная группировка которых — обязательный структурный элемент основной цепи полимера. Смолы подобного ряда — продукты поликонденсации ди- или полифункциональных кислот и спиртов, содержащих реакционноспособные двойные связи между углеродными атомами [5, 6]. Относительная молекулярная масса их не выше 1500—2000.

Способность полиэфирных смол отверждаться при комнатной температуре объясняется наличием ненасыщенных связей продуктов первой стадии поликонденсации. Содержание ненасыщенных групп в полиэфире зависит от количества малеиновой кислоты (или ее ангидрида) [18, 20]. Полиэфиры, получаемые при взаимодействии малеиновой кислоты с гликолем (полиэтиленгликольмалеинатом), способны к полимеризации и сополимеризации.

Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол протекает в результате сополимеризации между ненасыщенным полиэфиром и жидким мономером при нагреве или под действием инициаторов и ускорителей. В качестве мономеров широко распространен стирол, в меньшей степени — метилметакрилат [121].

В результате сополимеризации происходит соединение линейных цепочек полиэфира «сшивающими мостиками», образованными молекулами мономера. При этой реакции полиэфирная смола отверждается с образованием твердого продукта, имеющего пространственное строение. Реакция сополимеризации полиэфира со стиролом под действием инициирующих добавок сопровождается значительным экзотермическим эффектом.

Отечественной промышленностью освоен выпуск более 15 видов полиэфирмалеинатных смол, обладающих различными физико-механическими свойствами. Для производства полимербетонов чаще всего используют смолы ПН-1, ПН-3, ПН-62, ПНС-609-22м. Смола ПН-3 характеризуется повышенной теплостойкостью, ПН-62 и ПН-63 — пониженной горючестью, ПН-15 — повышенной химической стойкостью и ПНС-609-22м — отсутствием летучих растворителей (табл. 3).

Полиэфирные смолы в большинстве случаев отверждаются с помощью инициаторов-отвердителей (гидроперекиси изопропилбензола (гипериз) или метилэтилкетона) и ускорителей-активаторов 10% раствора нафтената кобальта в стироле или диметиланилине).

Гипериз — светло-желтая жидкость с резким устойчивым запахом. Перекись метилэтилкетона — бесцветная жидкость. Нафтенат кобальта, или кобальтовая соль циклопентадиенкарбоновой кислоты — жидкость фиолетового цвета. Применяется в виде 10%-ного раствора в стироле, иногда в бензине или уайт-спирите.

Диметиланилин — жидкость, имеющая цвет от светло-желтого до желтого $[C_6H_5N(CH_3)_2]$ применяется в большинстве случаев с инициатором — перекисью бензоила.

Характерная рецептура связующего на основе полиэфирмалеинатной смолы ПН-1 приведена в табл. 4.

Таблица 3. Основные характеристики некоторых полиэфирмалеинатных смол

Показатель	ПН-1	ПН-3	ПН-62	ПНС-609-22 м
Плотность при 20°C, г/см³	1,12—1,15	1,12—1,15	1,26—1,29	1,2—1,3
Вязкость при 20°C по ВЗ-1, с	20—40	20—50	—	150—200
Жизнеспособность при 20°C, мин	60—120	60—180	60—300	120—200
Объемная усадка, %	8,5—9	9—9,5	9,5—10,5	8 9,5
Предел прочности при изгибе, МПа	80—110	60—85	50—70	50—60
Удельная ударная вязкость, кДж/м²	6—10	7—11	3—5	3—7
Модуль упругости при изгибе, МПа·10³	2,2—2,8	2—2,5	3—3,2	2,8—3,1
Теплостойкость по Мартенсу, °C	45—55	45 60	55 60	50—70

Таблица 4. Состав связующего на основе смолы ПН-1, ч. по массе

Компонент	Инициатор	
	гипериз	перекись метилэтилкетона
Смола ПН-I	100	100
Гипериз	3—4	—
Перекись метилэтилкетона	—	1
Ускоритель — нафтенат кобальта (10%-ный раствор в стироле)	8	8

Полиэфиракрилаты получают совместной конденсацией ненасыщенных двуосновных кислот с гликолями, глицерином или пентаэритритом в присутствии одноосновной ненасыщенной кислоты. В промышленности чаще применяют полиэфиракрилаты ТГМ-3 и МГФ-9.

Полиэфиракрилат ТГМ-3 — продукт конденсации триэтиленгликоля и метакриловой кислоты. Полиэфиракрилат ТГМ-3 изготовляется в виде 96%-ного раствора в бензоле плотностью 1,06—1,12, вязкостью при 20°C 1—4 Па·с. Цвет полиэфиракрилата желто-коричневый.

Полиэфиракрилат МГФ-9 получают при конденсации метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталевого ангидрида в кислой среде с последующей нейтрализацией продукта. Выпускается он в виде 96%-ного раствора в толуоле, имеет желто-коричневый цвет, вязкость его при 20°C 10—35 Па·с.

Отверждение полиэфиракрилатных смол представляет собой сополимеризацию линейных полиэфиров с мономерами в сочетании с гомополимеризацией компонентов смолы. Реакция протекает по радикальному механизму. Инициаторами являются перекисные соединения в сочетании с ускорителями, в качестве которых используются нафтенаты кобальта и марганца, третичные амины, меркаптаны и другие вещества, обладающие восстановительными свойствами [36].

Преимущественно распространены при отверждении полиэфиракрилатов перекись бензоила, циклогексанон, метилэтилкетон, гидроперекись изопропилбензола. Эффективность тех или иных перекисей наилучшим образом проявляется в паре с определенными ускорителями, например: перекись бензоила с диметиланилином, перекись циклогексанона с нафтенатом кобальта, гипериз с нафтенатом кобальта и др.

Однако следует отметить, что при применении вышеперечисленных систем для отверждения полиэфиракрилатов скорость реакции отверждения при обычной температуре весьма мала и составляет несколько суток, что являлось главным препятствием для их практического применения в составах полимербетонов.

Б. М. Шемердяком разработан способ отверждения ненасыщенных полиэфиракрилатов при комнатных температурах в сравнительно короткие сроки — 2—3 ч, используя отверждающую систему гипериз — нафтенат кобальта и соускоритель отверждения — метилвинилаэросил [150]. Для повышения упруго-эластических свойств полиэфиракрилатных связующих был использован тиоколовый герметик У-30м.

Приведем оптимальный состав связующего (% по массе) на основе полиэфиракрилатных смол: олигомер МГФ-9 или ТГМ-3 — 83%, тиоколовый герметик У-30м — 10%, гипериз — 2%, нафтенат кобальта — 4% и метилвинилаэросил — 1%.

Как уже отмечалось, полиэфиракрилатные смолы при комнатной температуре обычными системами отверждаются крайне медленно. Введение в состав связующего наполнителей и заполнителей еще в большей мере снижает скорость полимеризации, так как в этом случае

теплоты реакции полимеризации недостаточно для саморазогрева всей массы полимербетона, т. е. отсутствует термическое ускорение реакции. При введении в состав инициирующей системы третьего компонента — метилвинилаэросила, играющего роль соускорителя реакции, скорость полимеризации полиэфиракрилата возрастает до такой степени, что полимербетоны на их основе отверждаются при комнатной температуре, и за 1 сут набирают до 60% максимальной прочности на сжатие. Соускоряющая роль метилвинилаэросила объясняется, по-видимому, наличием в составе его молекулы большого числа ненасыщенных связей, которые легко раскрываются в присутствии перекисных соединений и выступают в роли первичных активных радикалов, интенсифицирующих процесс полимеризации ненасыщенных полиэфиракрилатов [150].

Добавка метилвинилаэросила в связующее, содержащее тиоколовый герметик У-30м, способствует улучшению контакта связующего с наполнителем и формированию более плотной структуры, что приводит к повышению прочности при растяжении и изгибе.

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС) — продукт поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализатора. Эти смолы широко применяются в различных отраслях промышленности, о чем свидетельствует непрерывный рост их производства.

Процесс поликонденсации фенола с формальдегидом происходит в результате совокупности последовательных и параллельных реакций двух типов присоединения: полимеризации и поликонденсации. При этом могут быть получены термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные) фенолформальдегидные смолы. Цепные молекулы резольных смол состоят из фенольных ядер, соединенных между собой метиленовыми группами ($—CH_2—$) или эфирными связями ($—CH_2—O—CH_2—$). Молекулярная масса резольных смол 300—800 [135].

Вследствие избыточного количества формальдегида, вводимого в реакцию при изготовлении резольных смол, молекулы этих смол, в отличие от новолачных, содержат свободные метиленовые группы. Чем выше содержание метиловых групп, тем выше функциональность смолы и способность ее к дальнейшим химическим превращениям. Помимо метиленовых групп, молекулы резольных смол содержат свободные гидроксильные группы.

Наличие бензольных ядер в фенолоформальдегидных смолах обеспечивает им стойкость к термодеструкции, а гидроксильных групп — высокую адгезию к металлам и неметаллическим материалам.

Исследования [30] показали, что при использовании фенолоформальдегидных смол типа СФЖ-3032 (ГОСТ 20907—75) и СФЖ-40-КО (ТУ 6-05-231-169-77) могут быть получены полимербетоны с хорошими физико-механическими свойствами, в том числе с высокой химической стойкостью к ряду агрессивных продуктов:

Основные характеристики фенолоформальдегидных смол

	СФЖ-3032	СФЖ-40-КО
Плотность, г/см^3	1.216	1.2
Вязкость по ВЗ-4, с	50	55
Содержание сухого остатка, %, не менее,	75	60
Содержание свободного фенола, %, не более	10	5
Содержание свободного формальдегида, %, не более	5	4
Срок хранения, мес. не менее	3	1,5
Стоимость, руб/т	440	330

Переход фенолоформальдегидных смол в неплавкое и нерастворимое состояние происходит при введении в смолу кислых катализаторов — кислот. Для полимербетонов на основе фенолоформальдегидных смол типа СФЖ-3032 и СФЖ-40-КО хорошие результаты получены при использовании бензолсульфокислоты, вводимой в количестве 20% по массе смолы.

Ацетоноформальдегидные смолы (АЦФ) — продукт поликонденсации ацетона и формальдегида при молярном их соотношении 1:2 или 1:3 в щелочной среде. В качестве катализатора используется 5%-ный раствор едкого натра. Установлено, что эти соединения являются низкомолекулярными, но сложными по составу кетоноспиртами [7, 39]. Реакция процесса конденсации при соотношении ацетона и формальдегида 1:2 предположительно идет по следующей схеме:

$$\underset{\substack{/\\H}}{\overset{\substack{O\\\diagdown}}{CH}}—CH_3—\overset{\substack{O\\\|}}{C}—CH_3+\underset{\substack{\diagdown\\H}}{\overset{\substack{O\\/\!/}}{HC}}\rightarrow HOCH_2—\overset{\substack{O\\|}}{C}—CH_2—CH_2OH$$

При дальнейшей конденсации в присутствии щелочи образуются высокомолекулярные соединения с предполагаемой формулой:

$$HOCH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_2OH+HOCH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$$

$$-CH_2-CH_2OH\rightarrow HO[CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{|}}{C}-CH_2-CH_2-$$

$$-O-CH_2-CH_2-\overset{O}{\ddot{C}}-CH_2-CH_2]_nOH.$$

Водорастворимые АЦФ смолы должны отвечать следующим требованиям:

	АЦФ-2	АЦФ-3
Внешний вид	Вязкая гомогенная жидкость от светло-желтого до желтого цвета	Вязкая гомогенная жидкость бесцветная или светло-желтая
Растворимость в воде	Неограниченная	Неограниченная
Содержание сухого остатка (концентрация), %	85—94	88—92
Содержание гидроксильных групп, %	12—16	19—25
Удельная масса при 35°С, г/см³	1,25—1,3	1,22—1,26
Вязкость по ВЗ-4, с . .	60	60—80

Исследования [107, 124] показали, что в качестве связующего полимербетонов лучше всего применять смолу АЦФ-2. Переход АЦФ смол в неплавкое и нерастворимое состояние происходит при введении в смолу аминов и едких щелочей. Таким образом, было получено новое, сравнительно дешевое связующее, имеющее светлую окраску и отверждаемое щелочными продуктами, что позволило изготовлять полимербетоны широкой цветовой гаммы, обладающие высокой стойкостью к маслам и другим видам нефтепродуктов, растворам солей и щелочей. Кроме того, полимербетоны на АЦФ смолах за счет наличия щелочных отвердителей хорошо совмещаются с цементными бетонами.

При модифицировании ацетоноформальдегидного связующего фенолоспиртами улучшаются физико-механические свойства и существенно повышается кислотостойкость.

Мочевиноформальдегидные (карбамидные) смолы по объему выпуска занимают одно из первых мест. Их стоимость относительно невысока по сравнению с другими видами синтетических смол. Отечественной промышленностью освоено большое количество марок карбамидных смол: М19-62, МФ-17, МФС-М, КМ, КФ-Ж и др. Из них наиболее дешевы смолы типа КМ и КФ-Ж (унифицированная карбамидная смола).

Основные свойства карбамидных смол КМ и КФ-Ж

	КМ	КФ-Ж
Концентрация (содержание сухого остатка), %	45—50	65—70
Вязкость по ВЗ-4, с	20—30	40—80
Соотношение исходных веществ (мочевины: формальдегида)	1:2	1:1,5
Содержание свободного формальдегида, %	2,5—3	1—1,5
Удельная масса, г/см³	1,15—1,2	1,26—1,3
pH	7—8	7,5—9
Стоимость, руб/т	108	185

Мочевиноформальдегидные смолы получают в результате реакции поликонденсации мочевины и формальдегида в водной или водно-спиртовой среде. Под влиянием кислых отверждающих агентов или теплоты в сочетании с ускорителями отверждения карбамидные смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, претерпевая в процессе отверждения три стадии: начальную А, промежуточную Б и конечную С. Переход в конечную стадию С связан с образованием поперечных связей.

Содержание воды в карбамидных смолах достигает 30—40%, поэтому физико-механические характеристики полимербетонов на их основе в значительной мере зависят от эффективности связывания свободной воды в системе. Для получения прочных и достаточно стойких полимербетонов часть воды химически связывают, сводя ее содержание до минимума. С этой целью в состав полимербетона вводятся фосфогипс, гипс, полиизоцианаты и другие материалы.

Исследования, выполненные в НИИЖБе, показали, что физико-механические свойства полимербетонов на смоле типа КМ значительно хуже, чем на смоле КФ-Ж: прочность при сжатии равна соответственно 40 и 65, при изгибе 10 и 17 МПа. Кроме того, смола КМ содержит меньшее количество сухого остатка и соответственно большее количество воды, что отрицательно сказывается на усадке и прочностных свойствах. Поэтому для изготов-

ления полимербетонов на карбамидных смолах в основном рекомендуются смолы типа КФ-Ж.

Катализаторами отверждения карбамидных смол являются органические (щавелевая, лимонная, уксусная) и неорганические (серная, соляная, фосфорная) кислоты, а также и некоторые соли (хлористый аммоний, хлористый цинк). Но практика показала, что для строительных целей наиболее целесообразно использование солянокислого анилина ($C_6H_5NH_2Cl$), хорошо растворимого в воде и смоле КФ-Ж. Это порошок серо-зеленого цвета плотностью 1,222 г/см³. Он содержит 98,9% солянокислого анилина, 0,5—1,5% влаги и 0,1% нерастворимых веществ.

В результате наполнения карбамидных смол фосфогипсом и гидролизным лигнином был получен весьма интересный новый вид полимербетона, в структурообразовании которого участвуют различные по природе материалы: полимерное связующее — мочевиноформальдегидная смола, фосфогипс и естественный полимер-лигнин гидролизный [57, 58]. В результате двух одновременно протекающих процессов — гидратационного твердения фосфогипса и поликонденсации карбамидной смолы, катализированной лигнином, образуется сложная структура, в которой свойства полимерного связующего, фосфогипса и лигнина взаимно дополняют и усиливают друг друга. Кроме того, гидролизный лигнин является дисперсно-армирующим наполнителем, введение которого существенно повышает прочность композиции. Содержание в фосфогипсе и лигнине определенного количества неорганических кислот достаточно для отверждения такой системы и не требует дополнительного введения отвердителей.

При этом значительная часть свободной воды, содержащейся в карбамидной смоле, не только связывается фосфогипсом, но и сорбируется лигнином, что способствует образованию более плотной структуры и уменьшению усадочных деформаций.

Кроме низкой стоимости, к положительным свойствам полимербетонов на водорастворимых карбамидных смолах можно отнести сравнительно меньшую токсичность и более благоприятные условия труда при их изготовлении.

Мономер метилметакрилат ММА (метиловый эфир метакриловой кислоты) — прозрачная бесцветная жидкость со специфическим запахом, обладающая очень малой вязкостью. Содержание метилового эфира метакриловой кислоты в этом продукте не менее 99,7%, метакриловой кислоты не более 0,2%. Наличие полимера не допускается.

В качестве отверждающей системы метилметакрилата в зависимости от назначения полимербетона могут быть использованы перекиси и гидроперекиси в сочетании с различными аминами.

Основное преимущество этих мономеров как связующего состоит в том, что, обладая низкой вязкостью, системы на их основе могут содержать большее количество наполнителей и заполнителей при условии хорошей удобоукладываемости смеси, легко окрашиваются в любые цвета и в течение 1,5—2 ч после приготовления могут набрать прочность более 30 МПа.

Исследования, выполненные в НИИЖБе совместно с Институтами физической химии АН СССР и сейсмостойкого строительства Госстроя ТССР позволили разработать составы полимеррастворов и полимербетонов, названных эластокрилами[1].

Для составов типа эластокрил-1 в качестве отверждающей системы используют перекись бензоила с ароматическим третичным амином-диметиланилином. Перекись бензоила в данной системе играет роль инициатора, а диметиланилин является ускорителем распада инициатора на свободные радикалы. Для эластокрила-2 в качестве отверждающей системы используют гипериз, играющий роль инициатора, и полиэтиленполиамин, выполняющий роль ускорителя.

Для системы эластокрил-1 в качестве стабилизатора (загустителя) применяют дисперсные полимеры типа АБС (эмульсионный сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном) или полистирол. Для системы эластокрил-2 в качестве стабилизатора используют низкомолекулярные бутадиенакрилонитрильные каучуки типа СКН-10-1А и др., а также АБС и полистирол. Для уменьшения летучести метилметакрилата в процессе приготовления в нем растворяют пленкообразователь из группы низкомолекулярных парафинов. Кроме перечисленных

[1] Этот термин в настоящее время объединяет несколько составов, отличающихся системой отверждения, видом наполнителей и заполнителей, видом пластификатора, стабилизатора и областью их применения.

компонентов, в состав связующего могут входить пластификаторы, красители и др. [10, 13].

Эластокрил-1 на 100% ММА содержит 7% перекиси бензоила, 2% диметиланилина, 0,5% парафина, 10% полистирола и 3,5% дибутилфталата, который используют для получения пасты перекиси бензоила. Состав эластокрила-2: 100% ММА, 3% гипериза, 3% полиэтиленполиамина, 0,5% парафина и 80% низкомолекулярного каучука.

Исследования показали, что связующее на основе мономера ММА при комнатной температуре отверждается по механизму свободнорадикальной полимеризации со значительным экзотермическим разогревом смеси.

Следует отметить, что составы типа эластокрил-1 хорошо отверждаются под водой и могут укладываться на свежеуложенный цементный бетон.

Известно, что необходимым условием усиливающего действия высокодисперсных наполнителей при их введении в полимер является близость молекулярных свойств поверхности наполнителя и синтетической смолы. В то же время большинство минеральных наполнителей обычно гидрофильного характера не может в полной мере проявить свою активность, выражающуюся в улучшении их физико-механических свойств.

В свою очередь, когезионная прочность полимера и адгезионная прочность системы полимер — наполнитель зависит от природы молекулярного взаимодействия. При этом ионное и ковалентное взаимодействие приводит к образованию химических связей с энергией 250—330 кДж/моль, а гидроксильные, карбоксильные и подобные группы образуют так называемые водородные связи с энергией до 33—42 кДж/моль. Естественно, что максимальная прочность наполненных полимерных композиций может быть получена при образовании химических связей как между молекулами полимера, так и на границе раздела фаз полимер — наполнитель. Следовательно, для гидрофильных наполнителей особое значение приобретают процессы адсорбционного модифицирования, т. е. изменение молекулярных свойств поверхности частиц таких наполнителей путем ориентированной адсорбции дифильных длинноцепочечных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Специфические свойства ПАВ характеризуются особым строением их молекул. У большинства ПАВ молекулы состоят из двух основных частей — гидрофильной полярной группы и гидрофобного неполярного радикала [40]. Направленно адсорбируясь на поверхности раздела фаз, такие молекулы изменяют активность поверхности минерального наполнителя, благодаря чему повышается адгезия полимера к наполнителю, возрастает пластичность смеси, что приводит к некоторому уменьшению расхода связующего при сохранении или даже улучшении физико-механических свойств полимербетонов.

В [105] показано, что для минеральных наполнителей, обладающих кислой природой (андезит, кварцевая мука и др.), наиболее эффективны катионактивные ПАВ, а для наполнителей основного характера (доломит, диабаз и др.) — анионактивные. При этом значительное влияние обнаруживается в сравнительно узкой области концентраций. Избыток ПАВ резко ухудшает все свойства композиции.

Исследования, выполненные в Институте физической химии АН СССР, НИИЖБе и др., показали, что для модифицирования поверхности кремнеземистых наполнителей в композициях на основе полиэфирных смол лучше всего использовать катионактивные ПАВ типа октадециламина и алкамона ОС-2.

Изучение действия различных видов ПАВ при введении их в полимерные композиции на основе фурановых смол [105, 117] свидетельствует, что наиболее активными из них являются катионактивные ПАВ типа катапина (алкилбензилпиридинийхлорид) в количестве 0,5—1% по массе смолы.

Таким образом, для композиций на основе полиэфирных смол в качестве ПАВ можно рекомендовать октадециламин или алкамон ОС-2, а для композиций на основе фурановых смол — катапин.

Для композиций на основе фенолоформальдегидных, ацетоноформальдегидных и карбамидных смол хорошие результаты были получены при введении сравнительно небольших количеств (до 1,5%) меламиноформальдегидных смол совместно с фуриловым спиртом. Однако эти составы требуют дополнительных исследований, в том числе определения длительных прочности и ползучести и воздействия агрессивных сред.

2.2. Минеральные наполнители и заполнители

Известно, что минеральные наполнители оказывают огромное влияние на свойства наполненных полимеров. В еще большей степени это действие проявляется при формировании структуры полимербетонов, у которых количество наполнителей и заполнителей составляет 90—94% по общей массе. В Советском Союзе выполнены фундаментальные исследования под руководством В. А. Каргина, П. А. Ребиндера, П. И. Зубова, Л. А. Сухаревой, Ю. С. Липатова и других ученых в области влияния минеральных наполнителей на свойства наполненных полимеров. Однако механизм взаимодействия наполнителей и заполнителей с термореактивными смолами применительно к полимербетонам был разработан в значительно меньшей степени.

Наполнители представляют собой дисперсные порошки (минеральные или полимерные) с размером частиц менее 0,15 мм и удельной поверхностью, оптимальной для практических целей, в пределах 2500—5000 $см^2/г$. К *заполнителям* относится песок с крупностью зерен до 5 мм и щебень (гравий) с крупностью зерен до 50 мм[1].

Высокое содержание в составе полимербетонов наполнителей и заполнителей позволяет уменьшить расход полимерного связующего, стоимость которого в основном определяет стоимость полимербетона; ограничивает температурные и усадочные деформации; регулирует плотность, прочность, твердость, физико-механические и другие свойства

Степень влияния минеральных наполнителей на те или иные свойства полимерных композиций зависит от их химического состава, дисперсности и формы частиц, состояния поверхности, процентного содержания и других факторов. Например, при введении в синтетические смолы небольшого количества наполнителей (5—10%) нарушается межмолекулярная упорядоченность синтетической смолы в связи с появлением разветвленной поверхности наполнителей. При выводе системы из равновесного состояния увеличивается ее свободная энергия, что сопровождается уменьшением плотности упаковки

[1] Следует отметить, что разделение компонентов на наполнители и заполнители диктуется не только требованиями уточнения терминологии, но и достаточно физически обоснованно, исходя из роли наполнителя, удельная поверхность которого составляет 98—99%, а заполнителей только 1—2%.

[83, 84, 85]. Введение наполнителей в количестве более 200—300% также приводит к ухудшению свойств наполненной композиции из-за неполного смачивания связующим поверхности наполнителей.

В качестве наиболее распространенных наполнителей полимербетонов используют порошки андезита, диабаза, маршаллита, цемента, графита и др. Заполнителями служат андезит, базальт, графит, кварц, шунгит и другие породы в виде песка и щебня. В составе легких полимербетонов применяют аглопорит, керамзит, перлит, шунгизит, шлакоситалл, туфы, пемзы и другие искусственные и естественные пористые заполнители. Повышение тиксотропных свойств полимерных мастик и растворов обеспечивает введение в состав сажи, дисперсного поливинилхлорида или аэросила.

Для правильной оценки влияния минеральных наполнителей на свойства полимербетонов приведем основные характеристики наполнителей, наиболее часто используемых в составах полимербетонов.

Дисперсность наполнителей. Мелкодисперсные наполнители независимо от их природы всегда полидисперсны. Отсюда вытекает важность определения закона распределения диспергированной системы по размеру составляющих частиц.

Распределение частиц диспергированной системы по их размеру (радиусу) может быть представлено кривой распределений, на основании которой устанавливаются размеры самых мелких и самых крупных частиц, а также размеры частиц, находящихся в системе в наибольшем количестве [143].

Кривая распределения мелкодисперсного наполнителя строится в координатах функция распределения F — размер частиц r. Функцию распределения находят как производную:

$$F = d\,Q_0 / d\,r, \qquad (1)$$

где $d\,Q_0$ — количество мелкодисперсного наполнителя, размер частиц которого находится в заданном интервале dr, %;

$$Q_0 = [d\,Q/d\,\tau]\tau. \qquad (2)$$

Свободный член в уравнении касательной может быть найден из уравнения кривой седиментации:

$$Q = Q_m - \tau/(\tau + \tau_0), \qquad (3)$$

где Q — количество выпавшего из суспензии наполнителя за время оседания τ, %; Q_m — константа, % $(100<Q_m<200)$; τ_0 — половинное время, $\tau_0=\tau$ при $Q_m/2$.

После дифференцирования уравнения (3) и соответствующего преобразования получим:

$$Q_0 = \tau/(\tau + \tau_0)^2 . \qquad (4)$$

Если вместо времени τ принять размер частиц $r^2=a$ и обозначить это выражение через α, т. е.

$$\tau/(\tau - \tau_0) = a_0/(a - a_0) = \alpha, \qquad (5)$$

то можно написать интегральное уравнение распределения:

$$Q_0 = Q_m\, [a_0/(a - a_0)]^2 = Q_m\, \alpha. \qquad (6)$$

Дифференцируя это уравнение по r, получим уравнение кривой распределения диспергированной системы по размеру частиц:

$$F = d\,Q_0/d\,r = 4\,Q_m/100\,\alpha_0^2\,[r/(a - a_0)]. \qquad (7)$$

Уравнение (7) свидетельствует, что диспергированные системы не являются случайным сочетанием отдельных частиц, а подчиняются определенной закономерности и что такие системы характеризуются константами Q_m и $a=r^2$. Определение численных значений этих констант — основная задача дисперсионного анализа.

Результаты седиментационного рентгеновского и микроскопического анализа (табл. 5) показывают, что для изучаемых наполнителей характерна кристаллическая структура. Распределение частиц по размерам у различных наполнителей колеблется в довольно широких пределах. Например, максимальный размер частиц аэросила и каолина не превышает 2 мкм, молотого доломита 40 мкм, а для андезита и кварцевой муки размер частиц доходит до 150 мкм (рис. 2, табл. 5).

В соответствии с таким распределением размеров удельные поверхности частиц также различаются примерно на два десятичных порядка (табл. 6). Насыпная плотность наполнителей (за исключением аэросила) колеблется в значительно меньших пределах: от 0,35—0,4 до 1,6—1,7 г/см³.

Химический состав и химическая стойкость наполнителей. Структура и свойства наполненных полимерных композиций как гетерогенных многокомпонентных систем зависят от многих факторов. Многочисленные исследова-

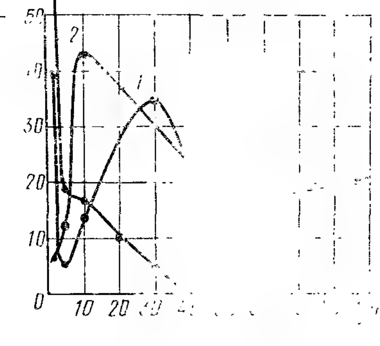


Рис. 2. Интегральные кривые распределения частиц по размерам
1 — андезит; *2* — доломит; *3* — тальк

ния взаимодействия наполнителей с синтетическими смолами показывают, что химическая природа наполнителя оказывает значительное влияние на различные свойства наполненной композиции. Однако во всех случаях важнейшим условием усиливающего действия наполнителей в таких системах является высокая адгезия полимерного связующего к поверхности наполнителя и, следовательно, природа связей на границе раздела полимер — твердое тело. Второе и обязательное условие — совместимость наполнителей и заполнителей с отвердителями и катализаторами. Так, наполнители и заполнители, имеющие щелочную реакцию, не пригодны для полимербетонов на основе фурановых, фенолформальдегидных и других смол, отверждаемых кислотными катализаторами. Для полимербетонов на полиэфирных, ацетоноформальдегидных смолах, ММА и др. такого ограничения практически нет. Поэтому в настоящее время достаточное признание получила классификация наполнителей по их химическому составу, определяемому по общепринятой методике (табл. 7).

Рассмотренные в табл. 6 и 7 наполнители по химическому составу делятся на четыре основные группы: кремнеземистые (кварцевый песок, аэросил и др.); карбонатные и основные (доломит, диабаз и др.); углеграфитовые (кокс, графит); водные силикаты алюминия и магния (каолин, тальк).

Практика показала, что такое разделение существенно облегчает правильный выбор наполнителей и заполнителей для химически стойких полимербетонов, но иногда этой классификации недостаточно, так как минеральные наполнители, как правило, имеют сложный химический

Зак. 251

Таблица 5. Результаты определения фракционного состава минераль ных наполнителей

Наполнитель	Форма частиц	Структура	Содержание. % частиц по фракциям, мкм					
			менее 2	2–5	5–10	10—30	30—50	100 и более
Андезитовая мука	—	Кристаллическая	6,53	11,8	43,4	—	16,75	24,09
Баритовая »	Изометрическая		29	34	17	20	-	—
Диабазовая »	—		7,5	12,4	19,7	22,3	28,1	10
Кварцевая »	—		3,6	6,45	27,6	18,7	11,3	32,4
Молотый аглопорит	—		4	5,05	24,84	4,4	14,89	47,13
» доломит	—		54	14	17	10	5	—
» кокс	—		22	21	37	13	7	—
Графитовая мука (электродная)	Пластинчатая		9	12	26	24	16	13
Каолин	Гексанон — пластинки		100	—	—	—	—	—
Тальк	Пластинчатая		39	5	13	35	8	—
Аэросил-175	Изометрическая	Аморфная	100	—	—	—	—	—

Таблица 6. Основные свойства минеральных наполнителей

Наполнитель	Влажность, %	Плотность, г/см³	Насыпная плотность, г/см³	Удельная поверхность, см²/г, определенная		Цвет
				на ПСХ-2	по низкотемпературной адсорбции азота	
Баритовая мука	0,15	4.1	1.4—1,6	—	6500	Белый
Кварцевая »	0,15	2,6—2,65	1,1—1,15	2500—3200	3200—3300	Серый
Андезитовая »	0.18	2.6—2.7	1—1.08	2100—3300	3300—3500	»
Молотый аглопорит	0.2	2.5—2.6	1,1—1,15	2100—3500	3500—4000	»
» доломит	0.2	2.9	0.9—1	—	8700	Белый
» кокс	0.32	1,9—2	0,55—0,8	5850	9100	Черный
Графитовая мука (электродная)	0.21	2.3—2,6	0,55—0.75	3800	4100—5300	»
Электрокорунд белый	0,2	3.9—4.1	2,9—3,25	—	1200	Белый
Каолин	0.53	2,51	0,35—0,4	—	11.8 м²/г	»
Тальк	0.8	2,87	0,55—0,6	—	5,3 »	»
Аэросил-175	0,97	2.22	0.04—0,05	—	175 м²/г	»
Кварцевый речной песок (люберецкий)	0.15	2.65	1,3—1.6	—	—	Бесцветный

Таблица 7. Химический состав (%) и химическая стойкость минеральных наполнителей

Наполнитель	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	NaO	K_2O	R_2O	ППП, %	Кислотостойкость, % (по ГОСТ 4731—72)
Андезитовая мука	63,41	17,72	4,74	2,77	3,04	—	—	—	8	0,32	95—97
Кварцевая »	98,64	1,03	0,12	0,28	0,16	—	—	—	—	0,07	96—98
Диабазовая »	53,14	15,98	14,49	9,2	2,45	0,17	2,91	1,32	—	0,10	94—95
Молотый маршаллит	97,90	0,78	0,75	0,54	0,13	0,14	—	—	—	0,05	96—98
» аглопорит	80,15	13,31	4,66	1,28	0,65	0,08	—	—	—	0,03	97—98
» кокс	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97,39	97—98
» шамот	62,13	32,21	2,19	1,94	1,02	0,28	0,21	0,21	—	0,23	94—95
Электрокорунд белый	—	96—99	0,68	—	—	—	—	—	—	0,03	98—99
Графитовая мука (электродная)	7,53	4,13	2,37	1,80	1,03	0,05	—	—	—	82,58	98—99
Кварцевый речной песок (люберецкий)	94,8	5,53	0,58	0,04	0,93	0,21	—	—	—	1,03	97—98

состав поверхности, и определить влияние каждого компонента на связь с полимером не всегда возможно. В этих случаях может быть использован метод определения суммарной химической активности поверхности наполнителя по pH его водной вытяжки. Установлено, что pH влияет на смачиваемость, состав межфазного слоя, кинетику реакции отверждения и в итоге влияет на свойства наполненных композиций (табл. 8). Этот метод оценки наполнителей, хотя и довольно приближенный, достаточно прост.

Таблица 8. Влияние pH наполнителей на прочностные характеристики композиций на основе ФАМ+БСК

Наполнитель	pH	Предел прочности полимеррастворов при сжатии, МПа: воздушно-сухое хранение	Предел прочности полимеррастворов при сжатии, МПа: выдержка в воде 2 мес	Коэффициент водостойкости
Апатит	8 10	15	3	0,2
Оливин	9	38	25	0,65
Кварц	8	50	27,5	0,55
Графит	7,5	55	41	0,7
Андезит	7	70	49	0,7
Пирит	2,8	100	85	0,85

Несмотря на различие химического состава, большинство минеральных наполнителей имеет высокую поверхностную энергию [62]. Поэтому такие наполнители способны к сравнительно высокому адсорбционному и адгезионному взаимодействию с изучаемыми синтетическими смолами и мономерами.

Большинство наполнителей, применяемых для изготовления мастик, растворов и полимербетонов (андезит, маршаллит, аэросил и др.), активно по отношению к полиэфирным смолам и ММА и может вступать с ними в специфическое взаимодействие [62—64, 134]. Например, в полиэфирных смолах с поверхностью частиц наполнителя способны взаимодействовать карбонильные и гидроксильные группы полиэфира с образованием ковалентных или водородных связей, а также более прочных, чем в объеме полимера, надмолекулярных структур.

Обнаруженные закономерности сохраняются и для фурфуролацетоновых смол. Однако особенность этих смол состоит в том, что ее молекулы наряду с карбониль-

Таблица 9. Показатели физико-механических свойств заполнителей (щебня и гравия)

Заполнитель	Плотность, г/см³	Предел прочности при сжатии, МПа	Удельная ударная вязкость, Дж/м²	Твердость, МПа	Удельная поверхность, см³/г, для щебня крупностью, мм		Пористость, %	Водопоглощение, %			Предел прочности при растяжении, МПа
					60—40	20—10		общее	поверхностью	порами	
Гранитный щебень	2,65	160—170	0,5—0,8	12	1,35	2,7	0,85—0,9	0,75—0,92	0,21—0,5	0,42—0,5	5
Габбро-диабаз	3,75	300—310	3,36	14	1,4	2,7	—	0,27	—	—	12—29
Базальтовый щебень	2,64	70—100	—	—	1,48	2,72	3,4—3,8	1,56—1,94	0,16—0,54	1,4	24
Известковый щебень	2,6	100—140	—	—	1,41	2,82	1,27—3,4	1,38—1,5	0,28—0,56	1,1—0,95	—
Бой кислотоупорного кирпича	1,4—2,6	50—70	0,15—0,2	—	—	—	4—10	8—10	—	—	3—5
Гравий речной	2,6	100—150	—	—	0,58	2,31	1,6—1,65	1,12—1,38	0,12—0,48	0,9—1	—

ными группами содержат фурановые кольца, которые взаимодействуют с поверхностью наполнителя.

Таким образом, минеральные наполнители отличаются разнообразием химического состава, имеют различные физико-механические свойства, в том числе плотность, удельную поверхность, форму частиц и др. Это позволяет, сочетая их с различными смолами, в широких пределах регулировать свойства полимерных мастик и высоконаполненных композиций.

В состав полимербетонов в качестве крупного заполнителя, как правило, вводят щебень, средняя плотность и гранулометрический состав которого должен подбираться исходя из условий плотной упаковки в процессе формования, размеров, геометрической формы и средней плотности реальных изделий или конструкций.

К химическому составу щебня предъявляются такие же требования, как и к наполнителям.

Основные свойства наиболее распространенных заполнителей, используемых в составах полимербетонов, приведены в табл. 9.

2.3. Армирующие материалы

Известно, что усадка и коэффициент температурной деформации (КТД) полимербетонов на основе фурановых смол составляют соответственно 0,1% и $(11-12)\cdot10^{-6}$. Эти характеристики довольно близки к аналогичным у цементных бетонов. Поэтому армополимерные конструкции на основе фурановых смол в большинстве случаев армируют стальной арматурной, используя при этом основные положения, разработанные применительно к железобетону, и учитывая характерные особенности полимербетонов, приведенные в соответствующих нормативных документах [139]. В то же время для армополимерных конструкций, которые должны обладать высокими электроизолирующими свойствами — электроизоляторов, траверс электропередач, для электролизных ванн и т. д. — используют дисперсное армирование стеклянными волокнами или стеклопластиковую арматуру. Применение такой арматуры обеспечивает получение конструкций с высокими диэлектрическими параметрами и способствует повышению их эксплуатационных характеристик и долговечности.

Предпосылками к возможности армирования поли-

мербетонных конструкций стекловолокном являются: высокое временное сопротивление стекловолокна воздействию нагрузок (алюмоборосиликатное стекловолокно диаметром 3—11 мк имеет временное сопротивление 2—2,5 тыс. МПа), малый КТД (КТД стекла меньше КТД полимербетона на 15—30%, что в сочетании со сравнительно низким модулем упругости стекловолокна (70—80 тыс. МПа) обеспечивает возможность их совместной работы даже при значительных перепадах температур). Для ряда специальных конструкций дисперсное армирование стекловолокном — весьма эффективный способ повышения несущей способности.

Следует отметить, что исследования влияния дисперсного армирования на свойства цементных и полимербетонов полимерными волокнами показали, что эти волокна имеют высокую деформативность и в 4—5 раз более низкий, чем у бетонов, модуль упругости. Поэтому такие волокна вряд ли могут выполнять роль эффективной арматуры для полимербетонов.

Второй способ предусматривает использование стекловолокна в составе высокопрочной стеклопластиковой арматуры. Стеклопластиковая арматура — пучок продольно ориентированного стекловолокна, объединенный в стержень полимерным связующим и поперечной обмоткой. Стеклопластиковая арматура (СПА) диаметром 6—16 мм разработана Институтом строительства и архитектуры Госстроя БССР совместно с НИИЖБом. Выпускаемая арматура имеет следующие характеристики:

Плотность, т/м³	1.9
Предел прочности при растяжении, МПа	1400
Модуль упругости при растяжении, МПа	(45—50)10³
Относительное удлинение при разрыве, %	0.0[illegible]
Коэффициент однородности	0.85

Стеклопластиковая арматура обладает высокой коррозионной стойкостью и является хорошим диэлектриком. Благодаря сравнительно низкому модулю упругости стеклопластиковая арматура, как правило, используется в предварительно напряженных конструкциях. Предварительное обжатие полимербетона способствует предотвращению усадочных трещин в таких конструкциях и повышает их трещиностойкость при эксплуатации.

Составы полимербетонов на основе метилметакрилата и полиэфирных смол типа ПН-1 имеют в 1,5—2 раза более высокую усадку и КТД.

	ФАМ	ММА (для сравнения)	ПН
Линейная усадка, %	0.1—0.15	0,15—0,2	0,2—0,25
КТД·10⁶	11—12	15—18	18—24

Исходя из этого они не могут быть армированы стальной арматурой.

В лаборатории НИИЖБа были проведены предварительные исследования, убедительно показавшие, что для армополимербетонов, обладающих высокой усадкой и КТД, хорошие результаты могут быть получены при использовании высокопрочной алюминиевой арматуры.

В зависимости от легирующих добавок деформируемые алюминиевые сплавы подразделяют на термически неупрочняемые и термически упрочняемые. Сплавы первой группы характеризуются относительно невысокой прочностью и большой пластичностью, хорошо свариваются и обладают более высокой коррозионной стойкостью. Сплавы второй группы в результате закалки и последующего старения резко увеличивают прочностные характеристики.

Физико-химические свойства различных алюминиевых сплавов достаточно устойчивы и в среднем составляют:

Плотность, т/м³	2,7
Предел прочности при растяжении, МПа	400—500
Модуль продольной упругости, МПа:	
при 70°С	76·10³
» —40—+50°С	71·10³
» 100°С	65·10³
Коэффициент Пуассона	0,3
КТД	(22—24)·10⁻⁶

Арматура из алюминиевых сплавов имеет достаточно высокую стойкость при воздействии пресной воды, сернистых соединений (сероводорода, сернистого ангидрида), высококонцентрированной азотной кислоты и серной кислоты любых концентраций. Сравнительно быстрое разрушение такой арматуры происходит в щелочной среде, соляной кислоте, при действии соединений хлора, фтора и других галогенов.

Перечисленные свойства и характеристики арматуры из алюминиевых сплавов показывают, что такая арматура с успехом может применяться для многих видов полимербетонов.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАСТИК И ПОЛИМЕРБЕТОНОВ

3.1. Морфология надмолекулярных структур

Вопросы, связанные с влиянием наполнителей на скорость нарастания и релаксацию усадочных напряжений, прочностные и деформативные характеристики высоконаполненных полимерных композиций, механизм образования надмолекулярных структур, характер которых определяет вышеперечисленные свойства, достаточно подробно рассмотрено в [105]. Однако для лучшего понимания материала, изложенного в дальнейшем, необходимо привести основные положения выявленных закономерностей с учетом последних экспериментальных данных.

На основании исследований, выполненных НИИЖБом совместно с Институтом физической химии АН СССР [63—65, 80, 132—134] установлено, что в полимерных композициях на основе олигомеров скорость протекания полимеризационных и релаксационных процессов обусловливается влиянием наполнителей и распределением активных групп в полимере. Характер возникающих при полимеризации надмолекулярных структур определяется распределением активных групп в системе.

Влияние наполнителей как зародышей структурообразования на морфологию надмолекулярных структур и физико-механические свойства первоначально определялось на полиэфирных смолах типа ПН-1. В качестве зародышеобразователей использовалась кварцевая мука с удельной поверхностью 0,8 м²/г, определенной по низкотемпературной адсорбции азота [65, 133]. Структуру исследовали при помощи поляризационного микроскопа МП-7.

При небольшом содержании наполнителей (10%) около частиц наполнителя обнаруживается ориентированная и более напряженная структура. Размер полимерных чехлов, окружающих наполнитель, значительно превышает размер зерен наполнителя и достигает в ряде случаев 50—80 мкм. Такие структуры прозрачны в поляризованном свете и являются центрами концентрации внутренних напряжений. При большем увеличении (×1800) внутри полимерного чехла просматриваются зерна наполнителя. Окраска структуры полимера около зерен наполнителя неравномерна, она изменяется по сечению от поверхности наполнителя. Установлено, что изменение цвета связано с неравномерным распределением внутренних напряжений. При этом максимальные напряжения обнаруживаются в слоях, примыкающих к поверхности наполнителя. С увеличением центров структурообразования размер ориентированных полимерных структур уменьшается и приближается к размерам частиц наполнителя.

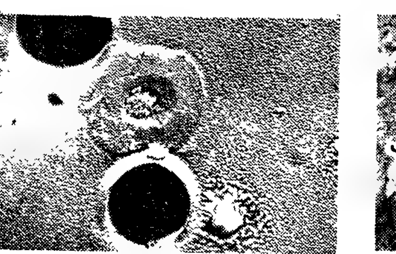
Обнаруженная структурная морфология позволяет предположить, что с поверхностью наполнителя взаимодействуют реакционноспособные функциональные группы не отдельных макромолекул, а вторичных надмолекулярных структур.

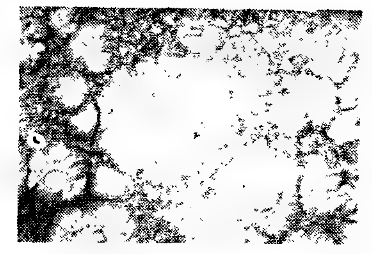
При исследовании надмолекулярных структур полиэфирных мастик при помощи электронного микроскопа IEM-54, для которого способом кислородного травления готовили угольно-платиновые реплики, в качестве наполнителя применяли диоксид титана рутильной формы с удельной поверхностью 10 м²/г. Наиболее крупные надмолекулярные структуры круглой формы диаметром несколько микрон обнаружились при 10%-ном наполнении полиэфирной смолы рутилом (рис. 3, *слева*).

В центре таких образований наблюдается плотно упакованная глобулярная структура с переходом в последующих слоях в анизодиаметричную, ориентированную перпендикулярно к поверхности наполнителя. Анизодиаметричная структура, вероятно, возникает в результате разворачивания глобул.

С увеличением степени наполнения до 50% ориентированная анизодиаметричная структура становится преобладающей. При этом увеличивается адгезия, повышается жесткость и, как следствие, увеличиваются усадочные напряжения.

Рис. 3, *справа*, убедительно подтверждает характер изменения надмолекулярных образований в зависимости от степени наполнения полиэфирной смолы минеральными наполнителями. Размер и степень упорядоченности вторичных надмолекулярных структур, возникающих около частиц наполнителя, существенно отличаются от молекулярных структур ненаполненного полимера или в объеме полимера на значительном удалении от поверхности наполнителя.





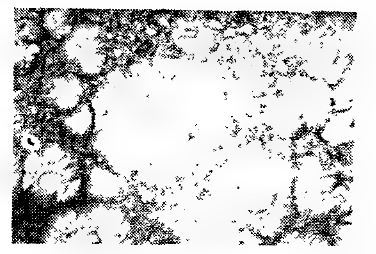


Рис. 3. Изменение характера надмолекулярных структур полиэфирных мастик в зависимости от содержания рутила. Слева — с 10% наполнителя, справа — с 50 ..

Обнаруженные закономерности в изменении свойств и морфологии надмолекулярных структур оказались справедливыми и для фурановых смол. Однако особенность фурановой смолы ФАМ состоит в том, что в ее молекуле наряду с карбонильными группами, способными специфически взаимодействовать с поверхностью наполнителя, содержатся фурановые кольца.

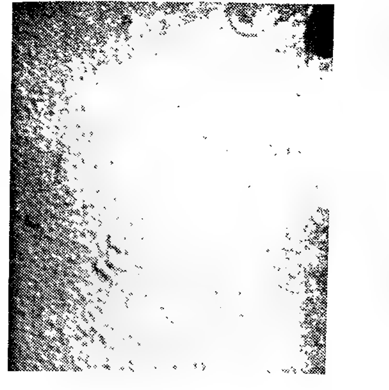
Более детальные исследования олигомерных систем из фурановых и других смол позволили выявить основные закономерности изменения физико-механических свойств и надмолекулярной структуры материала на основе этих смол в присутствии наполнителей.

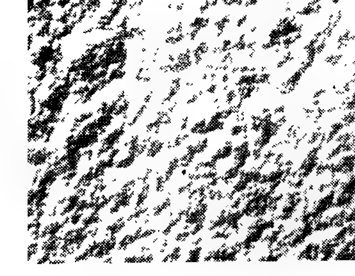
Было установлено, что наполнители, наиболее часто используемые в полимерных композициях (кварцевая мука, андезит, маршаллит, аэросил и многие другие), активны по отношению к этим смолам и способны вступить с ними в специфическое взаимодействие с образованием ковалентных или водородных связей, а также более прочных надмолекулярных структур, чем в объеме полимера. Вследствие этого такие наполненные системы всегда разрушаются в объеме полимера с сохранением около частицы наполнителя полимерного чехла.

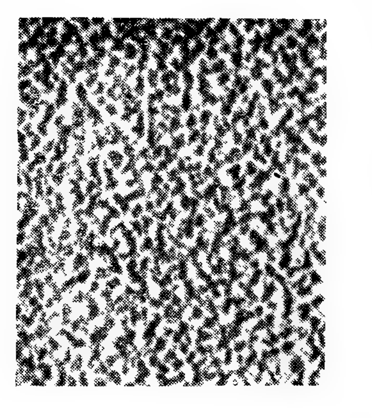
Закономерности в изменении свойств полимеров из олигомерных систем в присутствии активных наполнителей являются общими и существенно зависят от концентрации наполнителя.

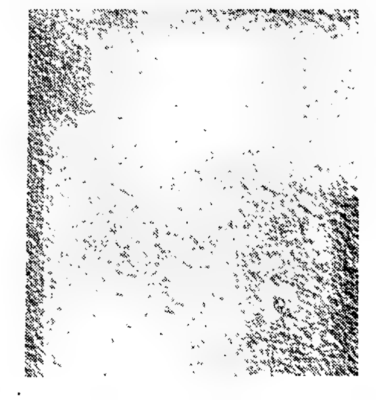
При этом было обнаружено преобладание глобулярных структур, которые в зависимости от размеров и степени упорядоченности оказывают существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композиций.

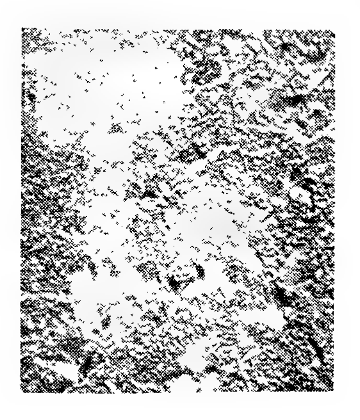
Исследования надмолекулярных структур полимеров











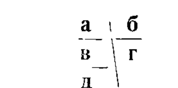


Рис. 4. Микроструктура фурфуролацетоновых мастик, отвержденных при 20°C
а - ненаполненных, *б, в, г* (×2000) и *д* (×9000) - наполненных андезитом в количестве соответственно 10, 50, 100 и 200%

в мастиках на основе фурановых смол подтвердили ранее полученные сведения о протекании полимеризационных и поликонденсационных реакций через стадию образования глобулярной структуры (рис. 4,*а*). Такой характер структурообразования сохраняется при введении в систему различного количества активных наполнителей, при этом резко изменяется только размер структурных элементов. Например, при 10%-ном наполнении андезитом возникает сетчатая структура из наиболее крупных структурных элементов (рис. 4,*б*). Последующее увеличение степени наполнения до 50% (рис. 4,*в*) и 100% (рис. 4,*г*) приводит к уменьшению структурных элементов. При 50%-ном содержании андезита размер надмолекулярных образований приближается к исходному размеру этих частиц ненаполненной смолы, а при 100%-ном содержании размер этих частиц становится меньше, чем в исходной смоле. Частицы наполнителя в таких системах покрыты слоем полимера с более плотной структурой и не обнаруживаются в чистом виде (рис. 4,*д*).

Уменьшение размеров надмолекулярных структур сопровождается повышением их жесткости, и как следствие, увеличением усадочных внутренних напряжений и скорости их нарастания.

В образцах, наполненных до 200% андезита (см. рис. 4,*д*), обнаруживается структура промежуточных слоев, являющихся переходными от вторичных надмолекулярных структур, образованных около частиц наполнителя, к структуре в объеме полимера. Для этих слоев характерна структура, наблюдаемая в объеме полимера, но в отличие от последней структурные элементы в промежуточных слоях группируются в агрегаты более крупных размеров с меньшей плотностью упаковки. Такая степень наполнения резко увеличивает усадочные внутренние напряжения в системе до значений, соизмеримых с адгезионной и когезионной прочностью полимерной мастики.

С увеличением температуры формования до 80°С глобулярные образования в системе имеют значительно меньший диаметр, чем в случае отверждения при 20°С. Уменьшение размеров структурных элементов в процессе отверждения при 80°С сопровождается увеличением жесткости и усадочных напряжений по сравнению с системами, отверждаемыми при 20°С.

Иной характер структурообразования наблюдается в образцах мастик ФАМ, наполненных графитом, который, как было показано, существенно снижает усадочные внутренние напряжения при содержании его в системе в количестве 100% и более.

Отверждение фурановой смолы ФАМ в присутствии графита, имеющего ярко выраженную пластинчатую форму, сопровождается ориентацией крупных структурных элементов вдоль частичек наполнителя и возникновением сетчатой структуры, густота которой увеличивается с повышением степени наполнения. Пластинчатое строение частиц графита обусловливает образование вблизи его поверхности фибриллярной структуры, ориентированной вдоль поверхности частиц наполнителя. Это приводит к параллельной укладке фибрилл друг относительно друга и в последующих слоях полимера, удаленных от поверхности наполнителя. При этом необходимо отметить, что размеры надмолекулярных структур (длина фибрилл), которые в 10—100 раз больше, чем в мастиках с использованием активных наполнителей. В противоположность активным наполнителям частицы графита не являются центрами образования вторичных надмолекулярных структур, а способствуют лишь параллельной укладке друг относительно друга структурных элементов полимера.

Более низкие адгезионные связи фурановых смол с поверхностью графита по сравнению с активными наполнителями и фибриллярная, а следовательно, и более эластичная надмолекулярная структура обусловливают сравнительно низкие усадочные напряжения в таких композициях.

На основании изложенного можно сделать весьма важный практический вывод: при введении определенных количеств графитовой муки в состав полимербетонов, содержащих активные наполнители, может быть достигнуто существенное снижение внутренних напряжений.

Результаты экспериментальной проверки показали, что у полимербетонов, содержащих в качестве активных наполнителей кварцевую или андезитовую муку, введение 5% по общей массе графитовой муки снижает внутренние напряжения на 25—30% при сохранении исходных прочностных характеристик.

Фибриллярная структура может быть получена и для полимерных композиций с активными наполнителями

путем обработки поверхности наполнителя ПАВ или непосредственным введением ПАВ в полимерное связующее. При оптимальной концентрации ПАВ ранее наблюдаемая для таких систем глобулярная структура превращается в более упорядоченную фибриллярную, которая имеет ярко выраженные анизодиаметрические размеры. Такая структура приводит к значительному уменьшению внутренних напряжений в системе при сохранении высокой адгезии и прочности наполненной композиции [65].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что усиление наполненных композиций из олигомерных систем может быть достигнуто при создании в них однородной упорядоченной надмолекулярной структуры, обеспечивающей частичную релаксацию внутренних напряжений до начала и в процессе полимеризации [105, 159, 160].

Таким образом, физико-механические и химические свойства полимерных композиций можно изменять в широких пределах путем направленного изменения морфологии надмолекулярных структур и степени завершенности пространственной сшивки полимерного связующего.

Исследования, выполненные в Институте физической химии АН СССР (П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Морозова), позволили установить неизвестное ранее явление тиксотропного понижения внутренних напряжений в наполненных полимерных системах[1]. Это открытие означает принципиально новый подход к раскрытию механизма возникновения и развития внутренних напряжений. Оно позволяет наметить практические пути их понижения, опровергнуть общепринятые представления о том, что повышение взаимодействия между структурными элементами полимерной системы должно приводить только к нарастанию внутренних напряжений, а также целенаправленно уменьшать внутренние напряжения при создании новых полимерных материалов, в частности полимерных покрытий, клеев и других наполненных систем.

[1] Диплом открытия № 190.



Рис. 5. Самопроизвольное разрушение образцов из фурфуролацетоновой смолы ФАМ под действием усадочных напряжений после кратковременного воздействия воды

3.2. Общие закономерности развития усадочных напряжений в полимербетонах

Усадочные внутренние напряжения, возникающие в процессе формования полимербетонов и развивающихся во времени в процессе их последующей эксплуатации, — один из важнейших критериев, определяющих длительную прочность этих материалов[1].

На рис. 5 представлены образцы, изготовленные из ненаполненной фурфуролацетоновой смолы ФАМ, которые самопроизвольно разрушились под действием усадочных напряжений и сравнительно кратковременного воздействия воды. Характер разрушения (правильная шаровая полусфера) убедительно показывает, что усадочные напряжения достигают больших значений, и при незначительном ослаблении прочности на поверхности образца вследствие пластифицирующего действия воды эти напряжения вызывают самопроизвольное разрушение материала. Сферическая форма наглядно свидетельствует о характере распределения усадочных напряжений по сечению.

Появление в полимерных композициях усадочных

[1] Следует отметить, что применительно к полимербетонам эти исследования, имеющие большое теоретическое и практическое значение, впервые были выполнены автором совместно с Институтом физической химии АН СССР (П. И. Зубов, Л. А. Сухарева). Аналогичные исследования как в Советском Союзе, так и за рубежом не проводились.

внутренних напряжений связано с фазовым переходом композиции из жидкой в твердую в процессе отверждения и незавершенностью релаксационных процессов. Обусловливаются они несколькими факторами, в том числе: усадочными явлениями в результате сближения молекул олигомера в процессе полимеризации и перехода из жидкого состояния в твердое; образованием жестких надмолекулярных структур полимера и их высокой адгезионной связью с частицами наполнителей; усадкой в процессе потери летучих компонентов.

Развитие усадочных внутренних напряжений обычно выражается характерной кривой (рис. 6), на которой ярко выражены два участка: первый соответствует развитию усадочных внутренних напряжений под действием названных факторов, второй отражает характер снижения усадочных внутренних напряжений, связанных с протеканием релаксационных процессов в условиях стабильности внешних воздействий [105].

Таким образом, усадочные внутренние напряжения условно можно разделить на временные (первый участок), действие которых проявляется от нескольких часов до нескольких суток, и остаточные — длительные (второй участок). Временные усадочные напряжения достаточно велики и в некоторых случаях могут превышать прочность синтетического связующего. Эти напряжения чрезвычайно опасны, так как могут привести к появлению микро- и макротрещин, т. е. нарушению монолитности изделия или конструкции. Остаточные напряжения, как правило, значительно ниже временных. Опасность этих напряжений заключается в длительности их действия.

Отверждение полимерных композиций в большинстве случаев происходит примерно по следующей схеме [73, 108, 112]. В процессе полимеризации сначала образуется небольшое число поперечных связей. На этой стадии композиция еще достаточно эластична, в ней легко протекают релаксационные процессы и внутренние напряжения практически отсутствуют. По мере дальнейшей сшивки число поперечных связей растет, жесткость композиции увеличивается, и, наконец, наступает такой момент, когда образуется продукт с очень частой пространственной структурой. К этому времени усадочные деформации и временные внутренние напряжения достигают максимальных значений.

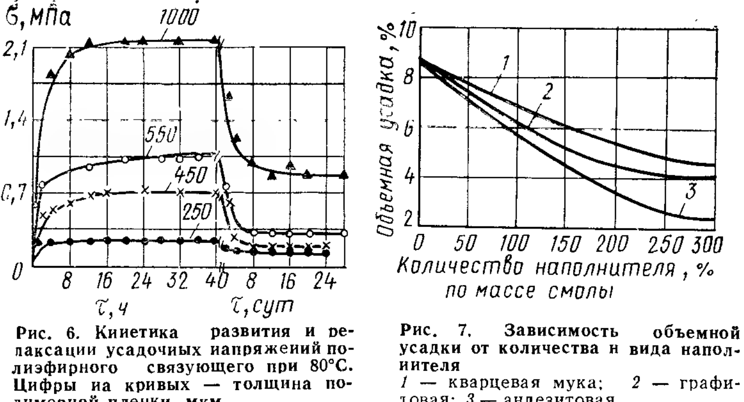


Рис. 6. Кинетика развития и релаксации усадочных напряжений полиэфирного связующего при 80°С. Цифры на кривых — толщина полимерной пленки, мкм

Рис. 7. Зависимость объемной усадки от количества и вида наполнителя
1 — кварцевая мука; *2* — графитовая; *3* — андезитовая

В то же время следует отметить, что абсолютное значение усадки не является критерием внутренних напряжений. При большой усадке и малом модуле упругости внутренние напряжения будут незначительны. Малая усадка в материалах с высоким модулем упругости вызывает значительные внутренние напряжения.

Для наполненных полимерных композиций эта картина еще более усложняется. Увеличение степени наполнений системы кварцевой мукой, андезитом, маршаллитом и многими другими минеральными наполнителями приводит к значительному снижению усадки полимерной композиции (рис. 7). Если предположить, что усадочные напряжения зависят только от усадочных деформаций, то введение минеральных наполнителей должно было бы повлечь резкое снижение усадочных напряжений. Однако такое предположение не учитывает соответствующего повышения модуля упругости и более жестких адгезионных связей вследствие образования упорядоченных надмолекулярных структур.

С увеличением степени наполнения модуль упругости увеличивается значительно быстрее, чем снижается усадка (табл. 10). Так, для наполненных систем, содержащих 300% по массе наполнителя, усадка по сравнению с ненаполненной системой снизилась примерно в 2 раза, а модуль упругости увеличился в 4—5 раз.

Предельные критические значения усадочных внутренних напряжений в зависимости от вида и количества минеральных наполнителей приведены в табл. 11 [9, 10]. Введение в термореактивные смолы минеральных наполнителей независимо от их вида значительно снижает

Таблица 10. Влияние степени наполнения кварцевой мукой на усадку, модуль упругости и внутренние напряжения полимерных композиций

Связующее	Степень наполнения кварцевой	Предел прочности при сжатии, МПа	Объемная усадка, %	Уменьшение усадки, %	Модуль упругости, МПа·10⁴	Увеличение модуля упругости, %	Внутренние напряжения, МПа
ПН-1	—	125	9	100	2,4	100	—
	50	116	7,75	116	2,3	137,5	—
	100	137	7	128,5	5,3	221	—
	200	138,5	5,3	170	8,1	337,5	—
	300	134	4,5	200	10,5	437,5	—
	400	131	4	222	11,5	480	—
	600	76	—	—	7,3	304	—
ФАМ	—	142	7	100	3,1	100	3
	50	146	6	116	4,5	145	3,8
	100	160	5,4	127	7,1	230	5,5
	200	148	4,1	175	10,5	340	10,6
	300	132	3,6	194	13,7	442	15,2
	400	115	3,2	219	16,7	539	—
	600	—	—	—	9,5	306,4	—

Таблица 11. Влияние различных наполнителей на предельные критические внутренние напряжения мастик, МПа

Наполнитель	Содержание наполнителя, %			
	0	50	100	200
Смола ФАМ				
Кварцевая мука	2,8—3	3,8	5,5	10,6
Андезитовая »	2,8—3	3,3—3,5	4,5—5	11—11,5
Графит	2,8—3	2,5 2,8	2,1—2,5	—
Смола ПН-1				
Кварцевая мука	2,5—2,7	3,5	4,8	9
Андезитовая »	2,5—2,7	3,2	4,5	9,6
Графит электродный (мука)	2,5—2,7	2,1	1	—

усадку полимерной композиции. В то же время такие наполнители, как кварцевая и андезитовая мука, высокоактивны и способны специфически взаимодействовать со связующим, ускоряя процессы полимеризации и вызывая значительное нарастание усадочных напряжений. Графитовая мука как неактивный наполнитель замедляет процесс полимеризации, снижает усадочные напряжения в системе при одновременном понижении адгезии:

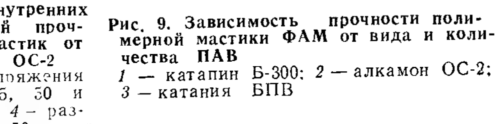


Рис. 8. Зависимость внутренних напряжений и разрывной прочности полиэфирных мастик от содержания алкамона ОС-2
1, 2, 3 — внутренние напряжения соответственно при 25, 50 и 100 г кварцевой муки; 4 — разрывная прочность при 50 г кварцевой муки

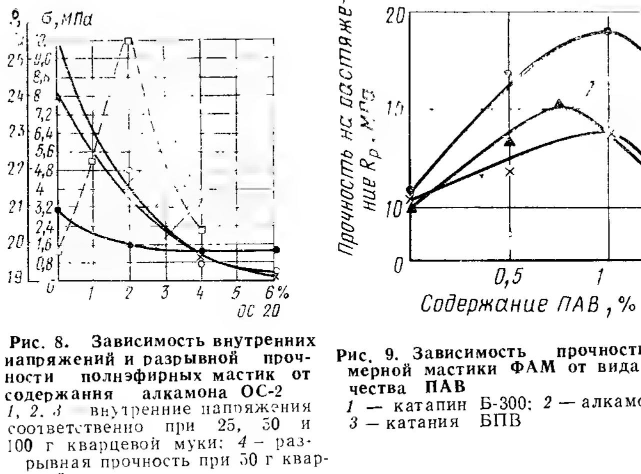


Рис. 9. Зависимость прочности полимерной мастики ФАМ от вида и количества ПАВ
1 — катапин Б-300; 2 — алкамон ОС-2; 3 — катапин БПВ

Зависимость адгезии фурановых покрытий от содержания графита, %

Содержание графита, %	0	50	100
Адгезия, МПа	14—16	10.5—12	8—9

Таким образом, максимальное значение адгезионных связей и когезионной прочности полимера обусловливаются минимальным значением усадочных напряжений. Следовательно, одним из путей получения высокопрочных, надежных и долговечных полимерных композиций является изыскание возможных способов снижения временных и остаточных усадочных напряжений.

Эффективный и сравнительно простой способ снижения усадочных внутренних напряжений — введение в состав полимерной композиции ПАВ. При этом оптимальное количество ПАВ не только существенно снижает внутренние усадочные напряжения, но и приводит к увеличению прочности (рис. 8).

Введение в состав полимерных композиций сравнительно небольших количеств катионактивных ПАВ снижает временные внутренние напряжения в 4—5 раз и повышает прочность при разрыве на 30—60% (табл. 12).

Данные табл. 12 показывают, что наиболее активным ПАВ для исследуемых мастик является катапин Б-300 и менее активным — катапин БПВ. Алкамон ОС-2 занимает промежуточное положение (рис. 9). Так как полимербетон представляет собой более сложную ком-

Таблица 12. Влияние вида и количества катионоактивных ПАВ на предел прочности при разрыве полимерных мастик

ПАВ	Количество ПАВ, %	Предел прочности мастик, МПа, на основе	
		ФАМ	ПН-1
Катапин Б-300	—	11,8	23
	0,25	14.3	27
	0.5	17	32
	1	18,3	31
	1.5	—	—
Катапин БПВ	—	10.4	22.9
	0,25	11.2	—
	0,5	11,3	28.3
	1	13,8	26,5
	1.5	7,4	21.5
Алкамон ОС-2	—	10	—
	0,5	13.2	—
	0.75	15,2	—
	1	11.2	—
	1,5	8	—

Примечание. Прочность на сжатие полимербетона ФАМ без добавки ПАВ составляет 82 МПа, с добавкой 1% катапина Б-300—110 МПа.

позицию, то его прочность на сжатие при введении оптимального количества Б-300 увеличивается менее значительно — на 25—30%.

Следует отметить, что при исследовании влияния ПАВ на усадочные внутренние напряжения не обращалось должного внимания на эти продукты с точки зрения их действия на пластифицирующие свойства, которые они оказывают на полимербетонную смесь в процессе ее приготовления. Работы, выполненные в последнее время, показали, что многие ПАВ являются хорошими суперпластификаторами и для полимербетонных смесей.

Экспериментальные исследования полимербетонов позволили установить общие закономерности развития суммарных усадочных напряжений, возникающих в процессе отверждения, определить их значения в зависимости от составов полимербетона и дать рекомендации по

снижению усадочных напряжений при сохранении или даже улучшении их физико-механических свойств.

Предложена общая расчетная формула для определения усадочных напряжений армированных полимербетонов σ_y, Па:

$$\sigma_y = \frac{\varepsilon_y (1 - e^{-\beta\tau}) E_{п.б} \psi_1}{(1 - \mu)(1 + m) 10^2}, \quad (8)$$

где ε_y — усадка полимербетонов за время τ, %; β — коэффициент пропорциональности, 1/ч, для полимербетонов на полиэфирных и фурановых смолах $\beta = 0{,}055$; τ — время отверждения, ч; $E_{п.б}$ — модуль упругости полимербетона за время τ; ψ_1 — коэффициент релаксации усадочных напряжеиий, $\psi_1 = 0{,}4...0{,}6$; μ — коэффициент Пуассона, $\mu = 0{,}24...0{,}32$;

$$m = E_{п.б} S_{п.б}/(E_{ст} S_{ст}) = (E_{п.б}/E_{ст}) (1/\nu) 10^2, \quad (9)$$

здесь $S_{п.б}$ и $S_{ст}$ — площадь сечения полимербетона и арматуры, см²; $E_{ст}$ — модуль упругости стали, МПА; ν — коэффициент армирования конструкции, %.

Для полимербетонов на полиэфирных смолах максимальная усадка составляет 3—4 мм/м, а для полимербетонов ФАМ — 1—2 мм/м. В этом случае для изделий и конструкций, у которых степень отверждения близка к максимально возможной, усадочные напряжения с достаточной для практических целей точностью могут быть определены по формуле

$$\sigma_y = \frac{\varepsilon_{y.max} E_{п.б} \psi_1}{[(1 - \mu)(1 + m) 10^2]}. \quad (10)$$

Глава 4. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВОВ

4.1. Теория структурообразования полимербетонов

В результате комплексных фундаментальных исследований НИИЖБа и Института физической химии АН СССР разработана общая теория структурообразования полимербетонов на различных полимерных связующих [63, 73, 84, 109]. Сущность разработанной теории базируется на реально существующих закономерностях и заключается в том, что основные физико-химические взаимодействия полимерного связующего происходят на границе с поверхностью мелкодисперсного наполнителя, а

характер этого взаимодействия подчиняется правилу экстремальных значений, т. е. экстремальные значения получаемых свойств отвечают оптимальной полимероемкости системы.

Таким образом, структурная модель полимербетона должна включать: микроструктуру клеящей мастики, мезоструктуру полимерраствора и макроструктуру системы в целом.

Экспериментально установлено, что клеящие мастики (полимер, мелкодисперсный наполнитель) с оптимальными свойствами могут быть получены при дисперсности наполнителей в пределах 3000– 5000 $см^2/г$. Оптимальная полимероемкость образуется практически при наиболее плотной упаковке наполнителей. При этом на границе раздела фаз образуются упорядоченные ориентированные структуры полимера, состоящие из надмолекулярных образований глобулярного или фибриллярного типа, которые в зависимости от природы связей полимер — наполнитель и надмолекулярной морфологии и определяют основные свойства микроструктуры клеящей мастики (см. рис. 3).

Исследования морфологии надмолекулярных образований микроструктуры полимербетонов на различных видах полимерного связующего и собственных внутренних напряжений выявили общую закономерность изменения характера надмолекулярных образований в зависимости от отношения полимер — наполнитель, химического состава мономера или олигомера и природы наполнителя. Одновременно разработаны и предложены способы направленного изменения морфологии надмолекулярных структур и соответствующих им усадочных напряжений путем модифицирования полимерного связующего или наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ). При этом следует отметить, что большинство ПАВ являются не только модификаторами, регулирующими характер образования надмолекулярных структур и снижающих усадочные напряжения, но одновременно и хорошими пластификаторами.

Научно обоснованное проектирование состава полимербетона можно представить в виде ряда последовательных этапов (рис. 10).

Теоретические основы подбора составов полимербетонов рассматривались исходя из условий достижения наибольшей плотности и наименьшего расхода синтети-

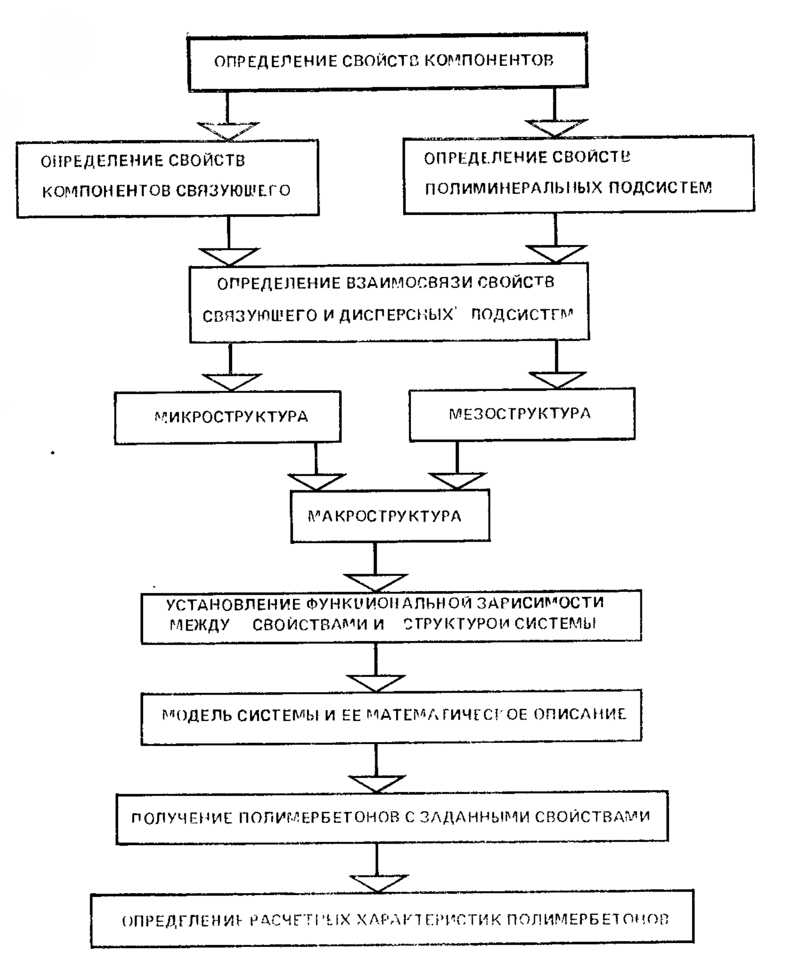


Рис. 10. Принцип последовательного определения оптимальных многокомпонентных систем типа полимербетонов

ческого связующего при сохранении высоких показателей прочностных и других физико-механических свойств материала. При этом нами были сделаны следующие допущения. Так как удельная поверхность заполнителей по отношению к удельной поверхности мелкодисперсной фракции наполнителей в большинстве случаев составляет 1—2%, то можно допустить, что первоначальное образование структуры полимербетона происходит в две стадии. Вначале смешивается мелкодисперсная фракция наполнителя с синтетической смолой и образуется кле-

ящая мастика, которая, равномерно заполняя межзерновое пространство и обволакивая зерна более крупных заполнителей, склеивает их в прочную монолитную структуру.

Если прочность зерен заполнителя превышает прочность клеящей мастики, кратковременная и длительная прочность полимербетона, деформативность и другие физико-механические свойства определяются адгезионными и когезионными связями этой мастики. В противном случае прочность полимербетона оценивается по прочности наиболее слабых зерен заполнителей.

В зависимости от морфологии надмолекулярных образований микроструктура обусловливает реологические характеристики полимербетонов. Свойства мезо- и макроструктуры определяются плотностью упаковки заполнителей и наличием тех или иных ее дефектов [105].

Предложенная структурная модель полимербетона позволяет изучать его основные физико-механические свойства и закономерности их изменения на более простых системах — мастиках, а затем, определив оптимальные параметры и характеристики, уточнить их для более сложных систем — полимеррастворов и полимербетонов. Кроме того, такой подход помогает более глубоко разобраться в сущности довольно сложных физико-химических взаимодействий, протекающих в процессе структурообразования.

Структура и свойства наполненных полимеров, в том числе и клеящих мастик как гетерогенных многокомпонентных систем, в общем виде определяются двумя факторами. Первый заложен в сам принцип получения наполненных материалов путем введения в мономеры или олигомеры наполнителей, различающихся по физической и химической структуре, размеру и форме частиц и содержанию их в системе. Второй — результат тех изменений физических свойств и структуры полимерной матрицы, которые обусловлены взаимодействием на границе раздела полимер — твердое тело. Суммарное изменение свойств наполненной системы по сравнению с исходным полимером происходит в результате одновременного действия обоих факторов, поэтому оно не является аддитивной величиной. Однако во всех случаях важнейшее условие усиливающего действия наполнителей в наполненных системах — адгезия полимеров к поверхности наполнителя и, следовательно, природа связей на границе

раздела полимер — твердое тело [29]. Химическое или физическое взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя определяет деформативность наполненного полимера, характер концентрации напряжений на поверхности частиц наполнителя и условия его разрушения.

Структура и свойства зависят и от межфазовых взаимодействий. Они определяются фазовым и физическим состоянием полимера, гибкостью его цепей и плотностью сшивки, и поэтому будут различны для линейных, аморфных, кристаллических и сетчатых полимеров. В то же время первичным фактором, влияющим на основные свойства, является адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью твердого тела, которое определяет адгезию, число возможных конформаций цепей в граничном слое и ограничения, накладываемые геометрией поверхности на конформационный набор полимерных цепей [85].

В результате адсорбционного взаимодействия вблизи частиц наполнителя образуется граничный слой с измененными свойствами. Толщина такого слоя колеблется в широких пределах в зависимости от природы полимера и поверхности наполнителя. По мере удаления от поверхности свойства граничного слоя изменяются немонотонно, и четкой границы между поверхностным слоем и полимером в объеме не наблюдается. Размывание этой границы проявляется в отсутствии резкого изменения физических свойств при постепенном переходе из одной зоны в другую.

Известно, что свойства полимеров определяются теми типами структурных единиц, которые участвуют в том или ином физическом процессе. Например, эффекты, связанные с подвижностью сегментов, проявляются в граничном слое в большей степени, чем эффекты, обусловленные взаимодействием с поверхностью надмолекулярных структур и их элементов. Поэтому влияние поверхности наполнителя может быть или близко, или дальнодействующим.

Исследования ИФХ АН СССР и НИИЖБа показали, что для линейных и сшитых аморфных полимеров в результате адсорбционного взаимодействия и конформационных ограничений, накладываемых поверхностью, изменяется молекулярная подвижность сегментов цепей и боковых групп. Кроме того, меняется распределение

плотности полимера вблизи частицы наполнителя и на разном удалении от нее.

Свойства наполненного полимера существенно зависят и от технологических условий его получения, в том числе от температуры отверждения. Ограничение молекулярной подвижности замедляет протекание релаксационных процессов при формировании наполненных композиций и способствует образованию менее равновесной структуры. Некоторые изменения свойств граничных слоев могут быть объяснены этой неравномерностью. Однако есть основания полагать, что многие свойства наполненных полимеров являются равновесными в той мере, в какой можно говорить о равновесном состоянии аморфных полимеров. Это относится к микроструктуре полимербетонного связующего, у которого степень наполнения соответствует оптимальной полимероемкости.

Влияние наполнителей на морфологию молекулярных образований аморфных, линейных или сетчатых полимеров значительно труднее проследить в связи со значительно меньшим разнообразием образующихся типов надмолекулярных структур по сравнению с наполненными кристаллическими полимерами. Исследования размеров глобул и характера их агрегации на различном удалении от поверхности показали, что распределение глобул по размерам и их агрегация значительно изменяются в зависимости от большинства перечисленных выше факторов. При этом влияние поверхности на надмолекулярные образования простирается на бóльшие расстояния от поверхности, чем это предполагалось раньше, иногда эти расстояния достигают 150–200 мкм [65].

Оценить свойства поверхности слоев, играющих существенную роль в комплексе физико-механических свойств наполненных полимерных композиций, можно в результате использования современных физических методов исследования. В настоящее время экспериментально доступно изучение как молекулярной, так и надмолекулярных структур.

По данным ИФХ АН СССР, наиболее полно влияние наполнителя на структуру полимерной композиции можно изучить путем диэлектрической релаксации, позволяющей определить молекулярную подвижность различных участков цепей при разных температурах, т. е. методом ядерного магнитного резонанса по величине и температурной зависимости второго момента или методом спинового эха по температурной зависимости времени спин — решетчатой релаксации; методом молекулярного зонда, который позволяет оценивать изменение и распределение плотности полимера в наполненной системе.

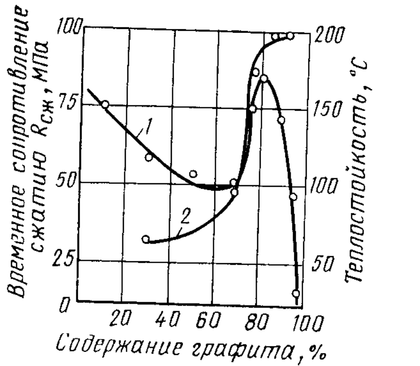
Первые два метода дают информацию об изменении подвижности макромолекул под действием поверхности наполнителя и позволяют найти соответствующие значения энергии активации.

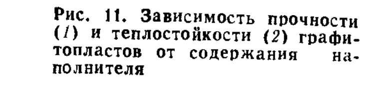
При исследовании набухания наполненных образцов в растворителе, в котором полимер только ограниченно набухает, в случае линейных полимеров можно судить о том, повышается ли при взаимодействии полимера с наполнителем плотность в результате образования дополнительных узлов физической сетки, или преобладает эффект разрыхления упаковки. Для наполненных сетчатых полимеров по данным набухания можно оценить изменение эффективной плотности полимерной сетки.

По мере усовершенствования методов исследования естественно будут уточняться и пересматриваться данные о возникновении дополнительных уровней гетерогенности в наполненных системах и морфологии надмолекулярных образований в граничных слоях, которые являются следствием межфазовых взаимодействий. Однако независимо от принятых методов исследований предложенная теория структурообразования позволила разработать научно-обоснованную методику подбора оптимальных составов полимербетонов.

Следует отметить, что поверхность наполнителя может катализировать или ингибировать процесс отверждения связующего, выступать в роли хемосорбента или избирательного сорбента, ограничивать подвижность макромолекул полимера и проявлять другие свойства. Все это приводит к изменению скорости отверждения олигомера в межфазном слое, смачиваемости наполнителя связующим, прочности адсорбционного слоя и формированию структуры, отличающейся от структуры полимера, находящегося вне сферы влияния наполнителя.

Исследования композиций на основе фурановой смолы ФАМ показали, что при введении различных наполнителей в течение первых 15–45 мин плотность связующего уменьшается по сравнению с исходной, а затем в зависимости от поверхностной энергии наполнителя и природы адсорбционных связей устанавливается определенное равновесие. Плотность связующего в равновес-




Рис. 11. Зависимость прочности (1) и теплостойкости (2) графитопластов от содержания наполнителя

ном адсорбционном слое оказалась выше, чем в объеме. Разрыхление олигомерной фазы в начальный период контакта с наполнителем по всей вероятности связано с разрушением и перестройкой структуры полимерного связующего под действием энергетического взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителя [127].

По мере увеличения степени наполнения непрерывно возрастает роль поверхностных явлений на границе раздела фаз, так как все большая часть полимера переходит в межфазный поверхностный слой. Естественно, что упрочняющее действие имеет предел, отвечающий «предельной полимероемкости», когда все связующее или большая его часть переходит в структурированное состояние. Например, первоначальное снижение прочности графитопластов на фенольных смолах (рис. 11) авторы [134] объясняют тем, что частицы наполнителя вызывают появление в связующем различных неоднородностей, повышение дефектности его структуры и возникновение опасных зародышей разрушения. Хотя упрочненные пленки уже появились, но еще не играют заметной роли. При более высоких концентрациях наполнителя все большая часть полимерного связующего взаимодействует с поверхностью и прочность композиции значительно возрастает.

В области закритических значений наполнения — выше предельной полимероемкости связующего не хватает для полного смачивания поверхности частиц наполнителя, и прочность композиции вновь падает.

В [105, 108] показано, что процессы отверждения фурановых смол протекают через стадию образования надмолекулярных структур глобулярного типа диаметром

(2—3) 10^{-8} м с выделением некоторого количества воды. Вода же в объеме полимера способствует образованию большого количества дефектов. Поэтому отвержденная смола отличается повышенной хрупкостью и малой прочностью на разрыв, что свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии между крупными глобулярными элементами такой структуры.

Активные наполнители способствуют образованию в процессе отверждения упорядоченной надмолекулярной структуры из анизодиаметрических структурных элементов. Такая структура характеризуется более высокой прочностью, в 2—3 раза превышающей прочность на разрыв ненаполненной смолы (табл. 13).

Таблица 13. Зависимость адгезии и прочности на растяжение мастик ФАМ от концентрации наполнителя

Объемная концентрация наполнителя, %	Андезит		Графит	
	адгезия, МПа	прочность на растяжение, МПа	адгезия, МПа	прочность на растяжение, МПа
0	2,8	5,3	2,8	5,3
20	3,2	9,1	—	—
30	4,5	15,7	2,5	6,8
50	11,4	11,2	2,1	11,4
70	—	—	1,8	9

В лабораторных исследованиях о характере адгезионных связей во многих случаях судят по изменению прочностных показателей материала в зависимости от изменения толщины полимерной пленки между частицами наполнителя. Такая оценка недостаточно корректна, однако она позволяет оценить основные закономерности влияния наполнителей на физико-механические свойства полимерных композиций.

4.2. Расчет составов полимербетонов

Определение оптимальной толщины пленки связующего, обусловливающей максимальную прочность, проводилось нами на смоле ФАМ вязкостью 20 с по ВЗ-4, которая была принята эталонной. При постоянном расходе связующего изменялось количество наполнителя, имеющего одинаковую удельную поверхность. Из приготовленной мастики формовали литые цилиндрические бездефектные образцы и стандартные лопатки (ГОСТ

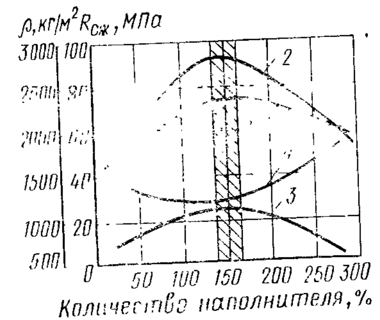


Рис. 12. Изменение характеристик полимерных мастик в зависимости от содержания наполнителей
1 — плотность; *2* — предел прочности при сжатии; *3* — предел прочности на растяжение при изгибе; *4* — пористость

1262—68) и определяли предел прочности при разрыве.
Результаты испытаний показали, что с увеличением количества наполнителя прочность на разрыв повыша-
ется, достигает своего максимума, а затем падает. Опти-
мальная толщина пленки связующего вокруг зерен наполнителя соответствует максимальной прочности мас-
тики (рис. 12). Аналогичная закономерность при опреде-
лении прочности эпоксидных мастик в зависимости от удельной поверхности кварцевого наполнителя отмечена в [141]. Обобщенная зависимость прочности полимерной мастики от дисперсности наполнителя характеризовалась максимальным значением в интервале 2000—3000 см²/г.

С увеличением до определенного предела степени наполнения экстремально изменяются средняя плотность, пористость и прочность при сжатии и изгибе. При этом экспериментальные значения этих характеристик распределяются в довольно узкой области (см. рис. 12).

Следовательно, оптимальному содержанию в системе наполнителя соответствует определенная структура и комплекс оптимальных физико-механических свойств, названный нами правилом экспериментальных значений [117]. Из этого правила следует, что если у правильно подобранного состава материала две-три определенные характеристики оптимальны, то можно с достаточной уверенностью предполагать, что и ряд других характеристик будет иметь оптимальные значения.

Таким образом, можно сделать очень важные выводы: для каждого вида термореактивной синтетической смолы и минерального наполнителя существует строго определенная степень наполнения, обеспечивающая максимальную прочность мастики; уменьшение или увеличение степени наполнения приводит к значительному

падению прочности системы; оптимальное количество наполнителя определяется не только природой синтетической смолы и наполнителя, но и дисперсностью последнего.

Зная закономерность изменения прочности в зависимости от степени наполнения, вязкость синтетической смолы и удельную поверхность наполнителя, можно вычислить математическую зависимость этих величин и дать расчетную формулу для определения минимально необходимого количества связующего при составлении рецептуры той или иной мастики.

Исходя из экспериментальных данных толщина пленки может быть рассчитана по формуле

$$\delta = V_{св}\,\eta_{усл}/(S_н\,m_н), \qquad (11)$$

где δ — толщина пленки связующего, см; $V_{св}$ — объем связующего, см³; $S_н$ — удельная поверхность наполнителя, см³/г; $m_н$ — масса наполнителя, г; $\eta_{усл}$ — отношение фактической вязкости смолы ФАМ к вязкости этой же смолы, принятой за эталон (20 с по ВЗ-4).

После преобразования формула принимает более удобный для расчета вид:

$$\delta = m_{св}\,\eta_{усл}/(S_{уд}\,m_н\,\rho_{св}), \qquad (12)$$

где $m_{св}$ — масса связующего, г; $\rho_{св}$ — плотность связующего, г/см³.

Расчеты показывают, что для оптимальных составов полиэфирных, фурановых и других мастик приведенная толщина пленки связующего вокруг каждого зерна наполнителя составляет 1,5—2 мкм, а общая толщина пленки между зернами в монолитной композиции колеблется в пределах 3—4 мкм.

Тогда расход связующего для мастики определяют по формуле

$$G_{маст} = (S_н\,m_н\,\rho_{св}\,\delta\,\eta_{усл})\,10^{-3}, \qquad (13)$$

где $G_{маст}$ — оптимальный расход связующего для мастики, кг; $S_н$ — удельная поверхность наполнителя (минеральной муки), см²/кг; $m_н$ — масса наполнителя, кг; $\rho_{св}$ — плотность связующего, кг/дм³; δ — толщина пленки связующего ($\delta \approx 0{,}00015$ см).

Расчеты количества связующего по формуле (13) показывают, что в этом случае отношение связующее: наполнитель составляет 1:1,5—1:2. Мастики с таким количеством наполнителей обладают максимальной прочностью и жесткостью.

Для известного гранулометрического состава сухой смеси заполнителей оптимальное количество связующего для полимербетона находят по формуле

3 Зак. 251

$$G_{п.б}=[K(S_1 m_1+S_2 m_3+S_3 m_3+S_n m_n)\rho_{св}\delta\eta_{усл}]10^{-3}, \quad (14)$$

где $G_{п.б}$ — оптимальное количество связующего для полимербетона принятого состава, кг; S_1; S_2; S_3 и S_n — удельная поверхность заполнителей различных фракций (щебень крупный, щебень мелкий, песок), см²/кг; m_1, m_2, m_3 и m_n — масса заполнителей различных фракций, кг; K — коэффициент, учитывающий увеличение количества связующего, необходимого для раздвижки зерен заполнителя мастикой, $K=1{,}05$.

Для определения удельной поверхности мелкодисперсных наполнителей разработано большое количество различных приборов, методика определения достаточно подробно изложена Г. С. Ходаковым [143].

Удельную поверхность заполнителей с достаточной для практических целей точностью можно вычислить методом ситового анализа по формулам:

$$S_{уд.п}=0{,}06\,[a_1(q_1/\rho_{п_1})K_1+a_2(q_2/\rho_{п_2})K_2+a_3(q_3/\rho_{п_3})\times$$
$$\times K_3+a_4(q_4/\rho_{п_4})K_4+a_5(q_5/\rho_{п_5})K_5]; \quad (15)$$

$$S_{уд.щ}=0{,}06\,[a_1(q_1/\rho_{щ_1})K_1+a_2(q_2/\rho_{щ_2})K_2+a_3(q_3/\rho_{щ_3})\times$$
$$\times K_3+a_4(q_4/\rho_{щ_4})K_4+a_5(q_5/\rho_{щ_5})K_5], \quad (16)$$

где $S_{уд.п}$ и $S_{уд.щ}$ — удельная поверхность песка и щебня соответственно, см²/кг; a — пустотность заполнителей; q_1, q_2, q_3, q_4,q_5 — остаток заполнителя, г (при навеске 1 кг), на ситах с отверстиями соответственно 2,5; 1,2; 0,6; 0,3 и 0,15 мм для песка и на ситах с отверстиями соответственно 5, 10, 20, 30 и 40 мм для щебня; $\rho_п$ и $\rho_щ$ — плотность песка и щебня, кг/дм³; K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 — соответственно коэффициенты геометрической формы заполнителей.

Значения коэффициентов K и a могут быть приняты по таблицам, приведенным в [23].

Таким образом, зная удельную поверхность наполнителей и заполнителей, количество синтетического связующего для полимербетонов оптимального состава определяют по формуле (14). Однако она не позволяет установить в каждом конкретном случае размер зерен заполнителя и оптимальное соотношение между отдельными фракциями.

Существуют два принципиально различных способа подбора гранулометрического состава плотных смесей многокомпонентных систем: с прерывистой и непрерывной гранулометрией. Первый способ не нашел достаточного распространения при подборе составов цементных бетонов ввиду некоторой сложности определения прерывистости фракций и дополнительных расходов, связанных с рассевом щебня и песка. Кроме того, как показа-

ли исследования Б. Г. Скрамтаева, К. Г. Зеленова, В. В. Кураева и других авторов, при использовании смесей с прерывистой гранулометрией не было получено преимуществ, оправдывающих эти дополнительные расходы. Так как даже незначительное снижение расхода полимерного связующего, которое может дать сверхплотный подбор составов заполнителей, приводит к значительному снижению стоимости полимербетонов, то в этом случае экономически целесообразно пойти на подбор составов с использованием прерывистой гранулометрии.

Если рассмотреть наиболее плотную упаковку зерен заполнителей на геометрических моделях, состоящих из однородных шаров, то оказывается, что минимальным количество шаров в единице объема будет в том случае, когда центры их совпадают с узлами кубической решетки (рис. 13,*а*), и максимальным — при ромбоэдрической укладке (рис. 13,*б*). Тогда коэффициент заполнителя объема при укладке шаров одинакового диаметра может быть определен по формуле

$$K_{зап}=\pi/[6(1-\cos\theta\sqrt{1+2\cos\theta}]. \quad (17)$$

Отсюда для кубической укладки шаров ($\theta=90°$) $K_{зап}=0{,}5236$, а для ромбоэдрической ($\theta=60°$) $K_{зап}=0{,}7405$. Следовательно, при изменении угла от 60 до 90° пустотность колеблется в пределах 0,4764—0,2595.

Если эти пустоты последовательно заполнять шарами соответствующего диаметра, то теоретически можно получить коэффициент заполнения, бесконечно близкий к единице.

Акад. Н. В. Белов считает, что при кубической укладке шаров одинакового диаметра образуются октаэдрические пустоты, а при ромбоэдрической — тетраэдрические по типу геометрических фигур, образуемых шарами вокруг соответствующей «дырки» (рис. 14). Для случая бесконечной укладки шаров можно рассчитать количество пустот каждого сорта, приходящихся в среднем на один шар.

Если при плотной упаковке пустоты заполнить соответствующими им по диаметру шарами, то нетрудно подсчитать, что шар, наиболее плотно заполняющий октаэдрическую пустоту, имеет диаметр, равный 0,414 диаметра основного шара, а диаметр шара для тетраэдрической пустоты составит 0,225 диаметра основного шара (рис. 15).

Для шаров одинакового диаметра наиболее вероят-

3* Зак. 251

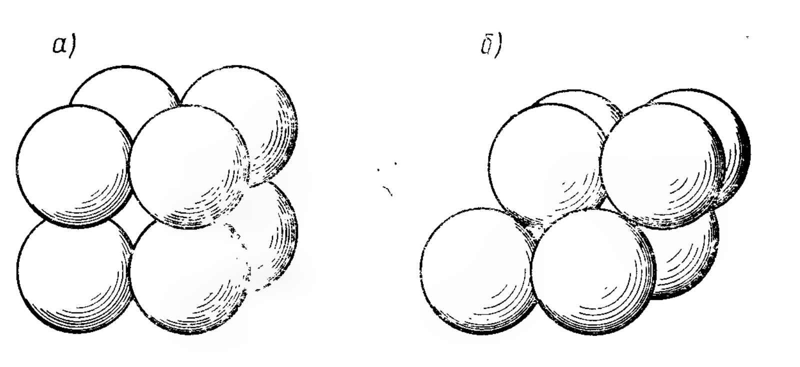
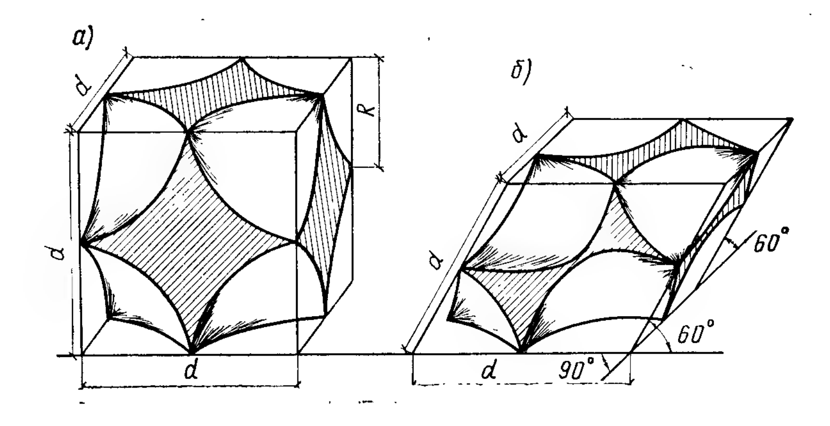


Рис. 13. Кубическая ($а$) и ромбоэдрическая ($б$) схемы плотной укладки шаров



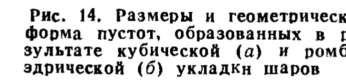


Рис. 14. Размеры и геометрическая форма пустот, образованных в результате кубической ($а$) и ромбоэдрической ($б$) укладки шаров

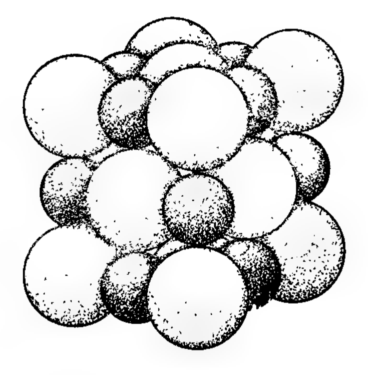


Рис. 15. Схема заполнения пустот шарами эквивалентного диаметра

ная и устойчивая форма укладки — ромбоэдрическая. Иная картина наблюдается при укладке шаров различного диаметра. Например, коэффициент заполнения произвольного объема гранулами полистирола случайного гранулометрического состава колеблется в пределах 0,58—0,62. Это говорит о том, что укладка гранул полистирола, которые являются почти идеальными шарами, более близка к кубической. Кроме того, как указывает акад. Н. В. Белов, значительная часть существующих в природе минералов тоже имеет кубическую упаковку. Следовательно, с достаточным основанием можно предположить, что укладка зерен заполнителя также должна иметь кубическую упаковку. Тогда, если обозначить диаметры основных шаров через D_1, а диаметр шаров, заполняющих соответствующие пустоты, через D_2, D_3 и т. д, то для строго кубической упаковки и бесконечной укладки шаров имеется следующая математическая зависимость: $D_1 : D_2 : D_3 = 1 : 1 : 2$. При этом $D_2 = 0{,}414D_1$ и $D_3 = 0{,}224D_1$.

При отклонениях размеров щебня от среднего размера максимальные диаметры последующих шаров не могут быть больше размеров пустот, образованных минимальными размерами основного шара. В этом случае $D_{2макс} = 0{,}414D_{1мин}$ и $D_{3макс} = 0{,}225D_{1мин}$.

Если принять $D_1 = 1$, то объем, занимаемый тремя фракциями щебня, составит: $D_1 + D_2 + D_3 = 0{,}5230 + 0{,}037 + 2(0{,}0057) = 0{,}5714$.

Видно, что третья фракция щебня увеличивает степень заполнения примерно на 1%. Поэтому для полимербетона с максимальной крупностью щебня до 30 мм можно рекомендовать одну фракцию щебня, а для полимербетонов с крупностью щебня 35—50 мм — две фракции. В этом случае одна фракция щебня D_1 займет 52,3% объема, а две фракции $D_1 + D_2 = 56\%$ объема. Объем пустот составит: $V_1 = 1 - 0{,}52 = 0{,}48$ и $V_2 = 1 - 0{,}56 = 0{,}44$.

Для получения плотного и достаточно пластичного в процессе укладки состава полимербетона необходимо, чтобы полимерная мастика заполнила все пустоты между зернами песка и щебня и раздвинула их на размер, равный средней крупности зерен наполнителя (муки); 1 ч. по массе полимерной мастики может заполнить пустоты песка, взятого в следующем количестве:

$$G_п = \gamma_п^1 \frac{1/\rho_н + m_{св}/m_н}{V_п + a} = 1{,}3\,\frac{(0{,}375 + 0{,}4)}{0{,}4 + 0{,}5} = 1{,}12, \qquad (18)$$

где $G_п$ — расчетное количество песка, кг; $\gamma_п''$ — насыпная плотность песка, $\gamma_п^1 = 1{,}3 \ldots 1{,}4$ кг/л, $\rho_н$ — плотность наполнителя, кг/см³; $m_н$ — масса связующего и наполнителя, кг; $V_п$ — объем пустот в песке, $V_п = 0{,}4$; a — коэффициент удобоукладываемости, $a \approx 0{,}5$.

Таким образом, для получения плотного полимербетона с двумя фракциями щебня 1 ч по массе мастики и примерно 1,12 ч. по массе песка должны заполнить 44% пустот, образованных щебнем, т. е. 21% мастики и 23% песка.

При рассмотрении реальных систем неправильная геометрическая форма зерен заполнителей, их шероховатость, образование в процессе укладки сводов или сот значительно искажают картину и влияют на плотность упаковки. К этому необходимо добавить влияние краевого эффекта, так как в отличие от геометрической модели с бесконечной укладкой шаров реальные конструкции имеют вполне определенные размеры. В этом случае вокруг основных зерен заполнителя, граничащих с плоскостью опалубки или оснастки, группируется меньшее число зерен, эквивалентных соответствующим пустотам, или размеры этих пустот отличаются от размеров пустот в объеме изделия. Все эти отклонения практически не поддаются математической обработке. Поэтому закономерности, справедливые для идеальных систем, были приняты нами в качестве исходных. При подборе оптимальных составов полимербетонов все величины экспериментально уточнялись.

Для уточнения оптимального состава заполнителей по наибольшей плотности в сухом состоянии был использован достаточно простой и надежный способ, разработанный в Белорусском политехническом институте и несколько модернизированный в НИИЖБ.

Фракционированный подбор заполнителей производится в специальном приборе, предназначенном для этих целей.

Прибор представляет собой съемный цилиндр *3*, укрепленный на основании *6* (рис. 16) с внутренним диаметром цилиндра 160 и высотой 400 мм. В направляющей втулке *2*, смонтированной на двух стойках *4*, свободно перемещается шток *1* с наглухо укрепленным диском *5*. Шток имеет метрическую шкалу с ценой деления 1 мм; 10 мм по штоку соответствуют 200 см³ цилиндра. Весь прибор струбцинами крепится к плите лабораторного вибростола. По разности между суммой объемов до

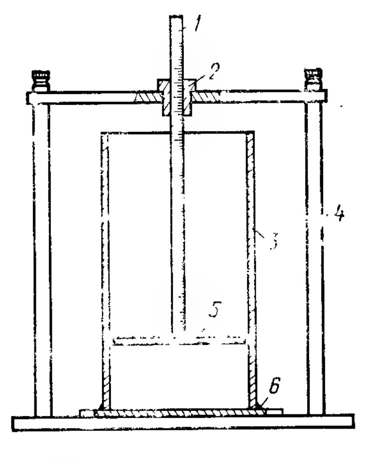


Рис. 16. Схема прибора для фракционированного подбора заполнителей

смешивания и объемов, полученных после смешивания и виброуплотнения, строится график изменения плотности сухой смеси, который показывает, что максимальная плотность смеси получается при определенном соотношении крупной и мелкой фракции заполнителя. За постоянное значение принимают массу смеси двух ранее взятых фракций и к ней добавляют массу щебня следующей более мелкой фракции.

Таким образом, можно последовательно осуществить плотный подбор сухого состава заполнителей с любым количеством фракций. При этом необходимо иметь в виду, что на приборе с внутренним диаметром цилиндра 160 мм максимальный размер щебня не должен превышать 40 мм.

Как показали проведенные исследования, при получении составов с прерывистой гранулометрией основная трудоемкость падает на рассев мелкодисперсных фракций и определение их оптимального количества в смеси. При этом разница в размерах последующих и предыдущих зерен не выходит за пределы размеров стандартного набора сит, а эффект уплотнения по сравнению с эффектом уплотнения нерассеянных составов становится столь незначительным, что теряется смысл в таком фракционировании. Поэтому нами был принят способ подбора плотных составов полимербетонов с использованием «полупрерывистой гранулометрии», который предусматривает фракционирование одного лишь щебня и выбор соответствующего модуля крупности песка. Тонкомолотые добавки имеют непрерывную гранулометрию, т. е.

они используются без рассева. Этим способом были подобраны плотные составы полимербетонов с расходом синтетической смолы от 7,5 до 8,5% (165—185 кг/м³) по массе наполнителей и заполнителей (табл. 14, 15) при ранее принятом расходе связующего от 220 до 240 кг/м³, а в некоторых случаях и до 320 кг/м³.

Проведенные исследования позволили разработать экспериментально-теоретический метод подбора оптимальных составов полимербетонов, который имеет следующие особенности. Составы полимербетонов проектируют в три стадии: вначале экспериментально определяют оптимальный состав клеящей мастики, затем теоретически вычисляют размеры щебня для состава бетона с «полупрерывистой гранулометрией», количество фракций и их соотношение между собой, после этого состав заполнителей уточняется на приборе для подбора сухой смеси.

4.3. Структурная прочность полимербетонов

Принятая модель полимербетонов, представляющая собой сложную композицию, состоящую из микро-, мезо- и макроструктуры, является исходной предпосылкой при разработке общих положений и расчетных формул структурной прочности таких многокомпонентных систем. При

Таблица 14. Составы полимербетона ФАМ, подобранные с использованием способа полупрерывистой гранулометрии заполнителей, %

Составляющие	№ составов теоретических		уточненных на приборе для подбора сухой смеси	
	1	2	3	4
Щебень фракции, мм:				
30	52	52	52	52
20	15,75	18	10	11
6	2,75	3,75	7	9
Песок крупностью 0.5—2 мм	10	11; 25	9,5	12
Мука андезитовая	11	—	12	—
Графит молотый	—	5,5	—	6
Фурфуролацетоновая смола ФАМ	7	7,5	7,5	8,5
Бензолсульфокислота (БСК)	2	2	2	2

Таблица 15. Результаты испытаний полимербетонов на сжатие

№ составов по табл. 14	Расход синтетической смолы, %	Число образцов	Среднее арифметическое значение прочности, МПа	Среднее квадратичное отклонение	Коэффициент вариации	Коэффициент однородности $K_{оди}$
1	7	15	86,4	∓9,6	1,3	0,625
2	7,5	15	88,6	∓9,83	1,25	0,61
3	7,5	15	82,3	∓10,4	1,45	0,565
4	8,5	15	83,8	∓9,7	1,32	0,604

этом клеящая мастика (полимерное связующее), являясь микроструктурой полимербетонной композиции — основной и важнейший компонент такой системы.

Исследуя физико-химические процессы структурообразования прямыми экспериментами было выявлено, что оптимальная микроструктура клеящей мастики зависит от многих свойств используемых мономеров или олигомеров, и, в первую очередь, от вязкости, клеящей способности и адгезии с минеральными наполнителями, дисперсности наполнителей, их вида и процентного содержания в системе.

Исходя из этих предпосылок в общем виде структурная прочность полимерного связующего непосредственно зависит от следующих факторов:

$$R_{св} = R(G_v, A, S, П, \eta), \qquad (19)$$

где G_v — отношение полимера к наполнителю; A — адгезия полимера к наполнителю; S — дисперсность наполнителя; $П$ — пористость клеящей мастики; η — вязкость исходного мономера или олигомера.

Современное состояние соответствующих разделов математики позволяет с достаточно высокой точностью выразить приведенную принципиальную зависимость структурной прочности полимерного связующего расчетными формулами. Однако использование таких формул даже при использовании ЭВМ оказывается практически невозможным из-за больших трудностей, которые связаны с необходимостью получения всех достаточно достоверных характеристик и соответствующих переходных коэффициентов.

В то же время исходя из разработанной теории структурообразования полимерных композиций и предложенного автором метода подбора оптимальных составов

принцип подбора микроструктуры полимерного связующего основан на экспериментальном определении оптимального соотношения конкретных составляющих — вполне определенного мономера или олигомера и соответствующего наполнителя. При таком подходе мы получаем реальную, максимально возможную для данной системы прочность $R_{св}$.

Получив реальную структурную прочность полимерного связующего и накопив достаточно большие и статистически обработанные данные по прочностным характеристикам полимербетонов сравнительно легко получить математическую зависимость, пригодную для расчета структурной прочности полимербетона:

$$R_{п.б} = (R_{св} + K_1 R_{зап}) - (K_2 \sigma_{п.б} + R_п), \qquad (20)$$

где $R_{св}$ — прочность связующего; $R_{зап}$ — прочность заполнителя; $\sigma_{п.б}$ — усадочные напряжения в полимербетоне; $R_{п.б}$ — потеря прочности в зависимости от пористости; K_1 и K_2 — коэффициенты.

В формуле (20) прочность заполнителя $R_{зап}$, связующего $R_{св}$ и внутренних напряжений $\sigma_{п.б}$ получают экспериментальным путем, а потеря прочности в зависимости от пористости полимербетона $R_п$ и коэффициенты K_1 и K_2 определены статистической обработкой большого количества результатов испытаний различного вида полимербетонов.

Практическое использование формулы (20) для расчета структурной прочности полимербетонов показало сравнительно высокую сходимость расчетных и экспериментальных данных.

Определение оптимальных составов полимербетонов исходя из закономерностей физико-химического взаимодействия составляющих и наиболее плотной упаковки наполнителей и заполнителей позволило впервые получить наиболее экономичные плотные составы с минимально возможным расходом синтетического связующего, которые обладают высокой химической стойкостью. В то же время в зависимости от назначения и эксплуатационных условий требования, предъявляемые к физико-механическим свойствам полимербетонов, весьма различны. Однако вышеизложенная методика не позволяет рассчитывать составы полимербетонов с заранее заданными прочностными и другими характеристиками. Так как полимербетоны представляют собой многокомпонентные системы и все составляющие взаимосвязанно в той или иной степени влияют на их конечную прочность,

Таблица 16. Средние составы полимербетона ФАМ (ФА)

Составляющие	Размер фракций, мм	Содержание составляющих			
		состав 1 (на плотных заполнителях)		состав 2 (на пористых заполнителях)	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Гранитный щебень	20—40	50—51	1200—1220	—	—
	10—20	3—3,5	72—84	—	—
Пористый щебень	10—20			21—22	380—400
	5—10			15—16	270—290
Песок кварцевый*	0,15—5	23	550	31	360
Наполнитель	менее 0,15	12—12,5	288—300	18,5	335
Фурфуролацетоновая смола ФАМ (ФА)	—	8,0—8,5	190—205	11,5—12	208—215
Бензолсульфокислота (БСК)	—	1,5—1,7	36—41	2,3—2,4	41—43
Пластификатор	—	0,5—1 по массе смолы	1—2	0,5—1 по массе смолы	1,2

* Для состава 2 допускается применение песков из пористых материалов.

Таблица 17. Средние составы полимербетона ФАЭД

Составляющие	Размер фракции, мм	Содержание составляющих			
		состав 3 (на плотных заполнителях)		состав 4 (на пористых заполнителях)	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Гранитный щебень	20—40	49—50	1180—1200	—	—
	10—20	1—2	24—48	—	—
Пористый щебень	10—20	—	—	20—21	360—380
	5—10	—	—	14—15	250—270
Песок кварцевый*	0,15—5	18—19	430—460	30—31	540—560
Наполнитель	Менее 0,15	15,5—16,5	370—400	18—19	325—340
Фураноэпоксидная смола ФАЭД-20	—	11,5—12	275—290	13—14	285—250
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	—	2,2—2,4	53—58	2,5—2,7	45—49

* Для состава 4 допускается применение песков из пористых материалов.

Таблица 18. Средние составы полимербетона ПН

Составляющие	Размер фракции, мм	Содержание составляющих			
		состав *5* (на плотных заполнителях)		состав *6* (на пористых заполнителях)	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Гранитный щебень	20—40	50—52	1200—1250	—	—
	10—12	4—4,5	96—108	—	—
Пористый щебень	10—20	—	—	22—23	400—415
	5—10	—	—	15—16	270—290
Песок кварцевый*	0,15—5	23—24	530—570	30—31	540—560
Наполнитель	Менее 0—15	11—12	264—268	13—19	325—340
Полиэфирная смола ПН-3 или ПН-63	—	8—8,5	192—204	11—12	200—217
Гидроперекись изопропилбензола (ГП)	—	0,33—0,35	8—8,5	0,45—0,5	8—9
Нафтенат кобальта (НК)	—	0,66—0,7	16—18	0,9—1	16—18
Пластификатор	—	0,5—1 по массе смолы	1—2	0,5—1 по массе смолы	1—2

* Для состава *6* допускается применение песков из пористых материалов.

Таблица 19. Средние составы полимербетонов на плотных заполнителях и полиэфиракрилатных смолах

Составляющие	Размер фракций, мм	Содержание составляющих, % по массе	
		состав *7* (с МГФ-9)	состав *8* (с ТГМ-3)
Щебень гранитный	5—10	55	55
Песок кварцевый	0,5—2	22	22
Мука андезитовая	Менее 0,15	13	13
Полиэфиракрилатные смолы:			
МГФ-9	—	8,5—9,5	—
ТГМ-3	—	—	8,5—9,5
Герметик У-30 м	—	1	1
Гидроперекись изопропилбензола (ГП)	—	0,2	0,2
Нафтенат кобальта (НК)	—	0,4	0,4
Метилвинилаэросил		0,1	0,1

Таблица 20. Средние составы полимербетона КФ-Ж

Составляющие	Размер фракций, мм	Содержание составляющих			
		состав *9* (на плотных заполнителях)		состав *10* (на пористых заполнителях)	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Гранитный щебень	20—40	49—50	1170—1200	—	—
	10—20	3—3,5	72—84	—	—
Пористый щебень	10—20	—	—	22—23	400—415
	5—10	—	—	15—16	270—290
Песок кварцевый*	0,15—5	22—23	530—560	27—28	485—505
Наполнитель	Менее 0,15	10—11	240—265	17—18	305—325
Карбамидная смола КФ-Ж	—	8,5—9	205—216	11,5—12,5	205—228
Фосфогипс или гипс	Менее 0,15	4—5	86—120	5—6	90—110
Солянокислый анилин СКА	—	3—4 по массе смолы	6,5—8,5	3—4 по массе смолы	6,5—8,5

* Для состава *10* допускается применение песков из пористых материалов.

Таблица 21. Средние составы полимербетона ММА

Составляющие	Размер фракций, мм	Содержание составляющих			
		состав *11* (на плотных заполнителях)		состав *12* (на пористых заполнителях)	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Гранитный щебень	20—40	46—47	1100—1130	—	—
	10—20	3—4	70—95	—	—
Пористый щебень	10—20	—	—	22—23	390—415
	5—10	—	—	15—16	270—290
Песок кварцевый*	0,15—5	30—32	720—770	32—34	575—610
Наполнитель	Менее 0,15	8—9	190—215	16—18	290—320
Метилметакрилат ММА	—	7,5—8,5	190—205	10—10,5	190—205
Парафин нефтяной	—	0,5 по массе мономера	1—1,1	0,5 по массе мономера	0,9—1

Составляющие	Размер фракций, мм	Содержание составляющих			
		состав 11 (на плотных заполнителях)		состав 12 (на пористых заполнителях)	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Эмульсионный полистирол	—	0,4—0,5	10—12	0,5—0,55	9—10
Диметиланилин	—	0,2—0,25	5—6	0,2—0,3	3,5—5,5
Паста из перекиси бензоила и дибутилфталата	—	0,6—0,7	14—17	0,6—0,8	11—14,5
Пластификатор	—	0,5—1% по массе мономера	1—2	0,5—1% по массе мономера	1—2

* Для состава *12* допускается использование песков из пористых материалов.

Таблица 22. Средние составы полимерсиликатных бетонов

Составляющие	Размер фракций, мм	Содержание составляющих			
		состав 13		состав 14	
		% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Щебень кварцевый или гранитный	20—40	37,1	800	49	1200
Песок кварцевый	0,15—5	28	600	23	570
Наполнитель	Менее 0,15	18	400	14,9	360
Жидкое стекло натриевое (1,4—1,42)	—	14	300	11	280
Кремнефтористый натрий	—	2,3	50	1,7	42
Фуриловый спирт	—	0,5	10	0,35	8,4
Катапин	—	—	—	0,03	0,84
Сульфанол	—	—	—	0,02	0,56
ГКЖ-10 (ГКЖ-11)	—	0,1	2	—	—

Таблица 23. Физико-механические показатели полимербетонов ФАМ (ФА)

Показатель	Состав 1 (на плотных заполнителях)	Состав 2 (на пористых заполнителях)
Плотность, кг/м³	2200—2400	1500—1900
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии	70—90	30—60
» растяжении	5—8	3—5,5
Модуль упругости при сжатии, МПа	(20—32)10³	(13—20)10³
Коэффициент Пуассона	0,2—0,24	0,19—0,21
Удельная ударная вязкость, Дж/см²	0,15—0,25	0,1—0,2
Линейная усадка при отверждении, %	0,1	0,1—0,15
Водопоглощение за 24 ч, %	0,05—0,3	0,1—0,4
Термостойкость по Мартенсу, °С	120—140	120—140
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,65—0,75	0,25—0,5
Морозостойкость, не ниже, циклы	300	300
Коэффициент термического расширения, 1/°С	12·10⁶	(11—13)10⁶
Истираемость, г/см²	0,018—0,21	0,025—0,35
Удельное электрическое сопротивление:		
поверхностное, Ом	3,7·10¹⁰	3,7·10¹⁰
объемное, Ом·см	3,8·10⁸	5,8·10⁸
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	0,05—0,06	0,02—0,05
Показатель горючести	0,14	0,14

Таблица 24. Физико-механические показатели полимербетонов ФАЭД

Показатель	Состав 3 (на плотных заполнителях)	Состав 4 (на пористых заполнителях)
Плотность, кг/м³	2200—2400	1500—1800
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии	90—110	50—80
» растяжении	9—11	3—9
Модуль упругости при сжатии, МПа	(32—38)10³	(12—18)10³
Коэффициент Пуассона	0,26—0,28	0,24—0,26
Удельная ударная вязкость, Дж/см²	0,35—0,45	0,2—0,3
Линейная усадка при отверждении, %	0,05—0,08	0,06—0,1
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01	0,2—0,5
Термостойкость по Мартенсу, °С	120	120
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,65—0,75	0,25—0,5

Показатель	Состав *3* (на плотных заполнителях)	Состав *4* (на пористых заполнителях)
Морозостойкость не ниже, циклы	500	300
Коэффициент термического расширения, 1/°С	(10—14) 10^{-6}	(10—14) 10^{-6}
Истираемость, г/см²	0,005—0,01	0,01—0,02
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	0,04—0,05	0,03—0,05
Показатель горючести *К*	1	1

Таблица 25. Физико-механические показатели полимербетонов ПН

Показатель	Состав *5* (на плотных заполнителях)	Состав *6* (на пористых заполнителях)
Плотность, кг/м³	2200—2400	1500—1800
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии	80—100	50—80
» растяжении	7—9	2—8
Модуль упругости при сжатии, МПа	(28—36) 10^3	(12—18) 10^3
Коэффициент Пуассона	—	0.8—0.22
Удельная ударная вязкость, Дж/см²	0.2—0.25	0,1—0,2
Линейная усадка при отверждении, %	0,08—0,1	0.2—0.25
Водопоглощение за 24 ч, %	0,05—0.1	0,05—0.3
Термостойкость по Мартенсу, °С	80	80
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,6—0.7	0.25—0,5
Морозостойкость, не ниже, циклы	300	300
Коэффициент термического расширения, 1°С	(14—20) 10^{-6}	(14—18) 10^{-6}
Истираемость, г/см²	0.015—0.025	0.02—0.03
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	0.03—0,06	0.01—0,04
Показатель горючести К:		
на смоле ПН-1	>2.1	>2,1
» смоле ПН-63	0,47	0,47

Таблица 26. Физико-механические показатели полимербетонов на полиэфиракрилатных смолах

Показатель	Состав *7* (на МГФ-9)	Состав *8* (на ТГМ-3)
Плотность, кг/м³	2100—2300	2100—2300
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии	70—100	80—110
» растяжении	7—9	9—11

Показатель	Состав *7* (на МГФ-9)	Состав *8* (на ТГМ-3)
Модуль упругости при сжатии, МПа	(14—15) 10^3	(19—20) 10^3
Коэффициент Пуассона	0,22—0.24	—
Удельная ударная вязкость, кДж/м²	8—21	6—18
Линейная усадка при отверждении, %	0.09—0.12	0.11—0.15
Водопоглощение за 24 ч, %	0,05—0,12	0,08—0,15
Термостойкость, °С	105—110	120—128
Морозостойкость, не ниже, циклы	300	300
Коэффициент термического расширения, 1/°С	—	14—16
Истираемость, г/см²	0,007—0,018	0,006—0.015

Таблица 27. Физико-механические показатели полимербетонов КФ-Ж

Показатель	Состав *9* (на плотных заполнителях)	Состав *10* (на пористых заполнителях)
Плотность, кг/м³	2200—2400	1500—1800
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии	50—60	30—40
» растяжении	3—4	2,5—4
Модуль упругости при сжатии, МПа	(10—14) 10^3	(9—10) 10^3
Коэффициент Пуассона	0,22—0.24	0.2—0.21
Удельная ударная вязкость, Дж/см²	0.15—0.25	0.1—0,2
Линейная усадка при отверждении, %	0.2—0.22	0.16—0,2
Водопоглощение за 24 ч, %	0.1—0,3	0.2—0.6
Термостойкость по Мартенсу, °С	100—120	100—120
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,65—0,75	0.4—0,5
Морозостойкость не ниже, циклы	200	200
Коэффициент термического расширения, 1°С	(15—16) 10^{-6}	(13—15) 10^{-6}
Истираемость, г/см²	0.02—0,03	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	0,08—0,1	0,06—0,1
Показатель горючести *К*	0,2	0,2

Таблица 28. Физико-механические показатели полимербетона ММА

Показатель	Состав *11* (на плотных заполнителях)	Состав *12* (на пористых заполнителях)
Плотность, кг/м³	2200—2400	1500—1800
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии	70—90	40—65
» растяжении	10—13	5—8
Модуль упругости при сжатии, МПа	(10—15) 10^3	(8—10) 10^3
Коэффициент Пуассона	0,26—0,28	0,25—0,27
Линейная усадка при отверждении, %	0,15—0,2	0,2—0,25
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01	0,05—0,2
Термостойкость по Мартенсу, °С	60	60
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,65—0,75	0,25—0,5
Морозостойкость не ниже, циклы	500	300
Коэффициент термического расширения, 1/°С	(12—16) 10^{-6}	(12—18) 10^{-6}
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	0,04—0,05	0,02—0,04
Показатель горючести *K*	2,1	2,1

Таблица 29. Физико-механические показатели полимерсиликатных бетонов

Показатель	Состав *13*	Состав *14*
Плотность, кг/м³	2100—2300	2300—2500
Кратковременная прочность, МПа:		
при сжатии кубов	28—30	25—35
» » призм	21—23	20—25
» растяжении	2,5—3	3,5—4
Модуль упругости, МПа	25000	25000
Коэффициент Пуассона	0,22	0,2
Удельная ударная вязкость, Дж/см²	0,16	0,15
Линейная усадка при отверждении, %	0,15	0,15
Водопоглощение за 24 ч, %	6	8
Термостойкость по Мартенсу, °С	300—350	300—350
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,5	0,5
Морозостойкость, циклы	80	60
Коэффициент термического расширения, 1/°С	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$

определение и прогнозирование последней обычными методами чрезвычайно сложно. Для таких систем изменение прочности в зависимости от состава необходимо рассматривать как взаимосвязанный многофакторный процесс.

В связи с этим при исследовании в подборе составов полимербетонов были использованы математические методы планирования экспериментов, применение которых обеспечивает возможность получения наиболее полной и достоверной информации об изученном процессе при значительном сокращении экспериментальных работ [41, 96]. Учитывая, что составы полимербетонов следует подбирать исходя из условий применения оптимального состава связующего, процентное содержание смолы и наполнителя принималось постоянным.

Результаты расчетов математический моделей на ЭВМ позволили установить рецептуры составов полимербетонов с использованием различных связующих и для различных условий эксплуатации. Эти составы полимербетонов, обладающие максимальной прочностью, практически совпадают с составами, полученными с учетом теории плотной упаковки наполнителей и заполнителей и минимально допустимого количества связующего [12, 15, 18, 22, 128].

Номограммы равного выхода позволяют прогнозировать прочность различных составов полимербетонов и проектировать составы с заданной прочностью.

В табл. 16—22 приведены усредненные составы полимербетонов, которые в настоящее время достаточно широко распространены в строительной практике, а в табл. 23—29 — усредненные показатели физико-механических свойств этих бетонов.

Глава 5. ПОЛИМЕРБЕТОНЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

5.1. Полимербетоны с высокими диэлектрическими характеристиками

Известно, что диэлектрические характеристики большинства полимерных материалов обусловлены их молекулярной и надмолекулярной структурой (табл. 30).

Таблица 30. Диэлектрические характеристики некоторых видов полимерных материалов

Материал	Диэлектрическая проницаемость ε	Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ	Удельное электрическое сопротивление поверхностное, Ом	Удельное электрическое сопротивление объемное, Ом·см
Полистирол эмульсионный	2,6—3	0,001—0,002	10^{14}—10^{15}	10^{14}—10^{15}
Полистирол обычный	2,6	0,00045	10^{15}	10^{16}—10^{18}
Поливинилхлорид	3,5	0,03—0,05	—	10^{14}—10^{16}
Метилметакрилат	3,2—3,6	0,02—0,06	—	10^{12}
Полиэтилен	2,2—2,3	0,0002—0,0004	10^{17}	10^{17}

Диэлектрики на основе полимеров в основном применяют в виде наполненных термопластов или паст и мастик на основе термореактивных олигомеров для изготовления сравнительно легких деталей и изделий. Максимальная степень наполнения таких композиций в большинстве случаев не превышает 40—50%.

Новое и весьма перспективное направление — создание специальных видов полимербетонов, отвечающих по диэлектрическим свойствам современным требованиям научно-технического прогресса. Использование в их составе соответствующих олигомеров, отвердителей и наполнителей с оптимально подобранным зерновым составом способствует получению полимербетонов с высокими физико-механическими, диэлектрическими свойствами и химической стойкостью. В этом случае полимеры наиболее эффективны, так как степень наполнения повышается до 85—90%, материал приобретает конструкционные свойства, из него можно изготовлять крупногабаритные изделия и конструкции.

Следует иметь в виду, что у полимербетонов высокая степень наполнения минеральными наполнителями и заполнителями существенно изменяет характер диэлектрических потерь. Как уже отмечалось, введение в систему минеральных наполнителей и заполнителей приводит к образованию характерных видов надмолекулярных структур полимерного связующего. В таких композициях появляются электрические потери, связанные с существующей неоднородностью полимербетонных смесей, и структурные потери — следствие некоторой поляризации молекул связующего вблизи поверхности наполнителей и заполнителей. Поэтому одной из важнейших задач, связанных с подбором составов полимербетонов с высокими диэлектрическими параметрами, является изыскание путей, способствующих уменьшению влияния вышеперечисленных факторов на диэлектрические и физико-механические свойства таких высоконаполненных композиций.

Рациональное применение полимербетонов как эффективных диэлектриков связано не только с разработкой соответствующих составов и знанием их диэлектрических параметров, но и с необходимостью тщательного изучения закономерностей изменения их свойств в зависимости от технологии изготовления, режимов тепловой обработки и условий эксплуатации.

Известно, что у диэлектриков и полупроводников, помещенных в электрическое поле, происходит поляризация (смещение) заряженных частиц (атомов, молекул, ионов). Такое смещение у диэлектриков хотя и незначительно, но весьма важно для характеристик таких материалов. Поляризация создает дополнительное электрическое поле в материале, силовые линии которого направлены против линий внешнего электрического поля и ослабляют их. Кроме того, в результате трения частиц друг о друга поляризация сопровождается потерями энергии поля и вызывает дополнительные потери, приводящие к тому, что молекулы не успевают ориентироваться за внешним полем и поляризация отстает от него. Смещение орбит и угол поворота полярных молекул будет тем больше, чем больше напряженность электрического поля E. Количество смещений орбит и поворотов диполей в единицу времени будет непосредственно связано с частотой колебаний электрического поля f. Следовательно, основными параметрами электрического поля являются напряженность E (кВ/см) и частота f (МГц). В то же время в одном и том же электрическом поле с определенной частотой у разных материалов будут разные потери, которые непосредственно зависят уже от свойств самого материала. Основные электрические параметры, определяющие свойства диэлектрического материала — диэлектрическая проницаемость ε, тангенс угла диэлектрических потерь tgδ и электросопротивление R. Чем меньше ε и tgδ и выше R, тем лучше диэлектрические характеристики данного материала. Таким образом, задача создания новых ви-

дов диэлектриков сводится к получению таких материалов, у которых при сохранении высоких физико-механических характеристик диэлектрическая проницаемость ε и tgδ будут иметь минимально возможные значения.

При разработке составов полимербетонов с высокими диэлектрическими параметрами в качестве полимерного связующего были опробованы карбамидные, фенолоформальдегидные, полиэфирные, фурановые, эпоксидные и другие смолы в сочетании с различными минеральными наполнителями (табл. 31).

Таблица 31. Диэлектрические параметры полимерных связующих и минеральных наполнителей

Материал	Диэлектрическая проницаемость ε	Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ	Электрическое сопротивление *R*, Ом
Фурановая смола*	2,5—3	0,05—0,06	2—3×(10^8—10^9)
Эпоксидная смола ЭД-16	3,5—6	0,01—0,03	10^12—10^13
Фураново-эпоксидная смола (40 : 60)	2,15—2,3	0,05—0,06	5—6×(10^8—10^11)
Щебень гранитный**	1,9—2	0,04—0,05	—
Песок кварцевый	1,9—2,2	0,025—0,03	—
Керамзит	1,5—1,8	0,03—0,05	—
Андезитовая мука	3,5—3,8	0,045—0,05	—
Фенольная смола	4,5—5	0,015—0,03	10^9—10^12
Полиэфирная смола ПН-1	2,8—5,2	0,011—0,035	10^11—10^14

* После тепловой обработки олигомеров при $t = 80°C$ в течение 24 ч.

** Наполнители высушены до постоянной влажности.

Предварительные исследования этих полимербетонов показали, что на их диэлектрические параметры влияют не только вид полимерного связующего, выбранных наполнителей, процентного соотношения между ними, но и вид и количество отвердителя, способы приготовления, формования и отверждения полимербетонных смесей [50, 129].

Лучшие диэлектрические параметры оказались у легких полимербетонов на основе фурановой смолы ФАМ и керамзитовом заполнителе. Недостаток этих полимербетонов — сравнительно низкая прочность и резкое ухудшение диэлектрических параметров после 30-суточной выдержки в воде (табл. 32).

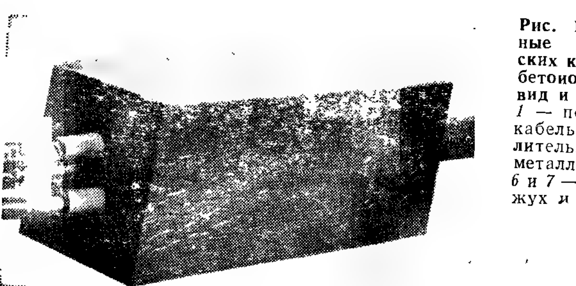
Таблица 32. Основные характеристики легких и тяжелых полимербетонов

Показатель	Полимербетон		
	легкий ФАМ	тяжелый ФАМ	тяжелый ФАЭД
Плотность, кг/м³	1600—1800	2200—2300	2200—2300
Предел прочности при сжатии, МПа	25—30	80	120
Модуль упругости, МПа		28·10³	30·10³
Предельная растяжимость	—	24	42
Коэффициент поперечных деформаций	—	0,2—0,22	0,29
Диэлектрическая проницаемость	3,1	4	4
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,044	0,05	0,045
Тангенс угла диэлектрических потерь, после 30-суточного выдерживания в воде	0,041	0,26	0,05

Хорошие характеристики оказались также у тяжелых полимербетонов на фурановой смоле ФАМ и фураново-эпоксидном компаунде ФАЭД. При весьма высоких прочностных показателях в сухом состоянии их диэлектрические параметры примерно одинаковы, а после 30-суточного водонасыщения полимербетоны на основе связующего ФАЭД практически не изменили диэлектрических характеристик, тогда как у полимербетонов на основе фуранового связующего значения tgδ увеличилось в 5 раз (см. табл. 32) [70, 79].

Исходя из характера изменения диэлектрических параметров этих трех видов полимербетонов в зависимости от длительности выдержки в воде можно сделать вывод, что легкие полимербетоны ФАМ могут эксплуатироваться только в сухих условиях или они должны быть надежно защищены водостойкими непроницаемыми для воды покрытиями. Тяжелые полимербетоны ФАМ менее чувствительны к действию воды, но при длительной эксплуатации во влажных условиях они также требуют надежных защитных покрытий. У полимербетонов ФАЭД максимальные прочностные характеристики и стабильные диэлектрические параметры и они не требуют защитных покрытий.

Ухудшение свойств полимербетонов при увлажнении имеет обратимый характер. При удалении влаги диэлектрические параметры восстанавливаются [79].



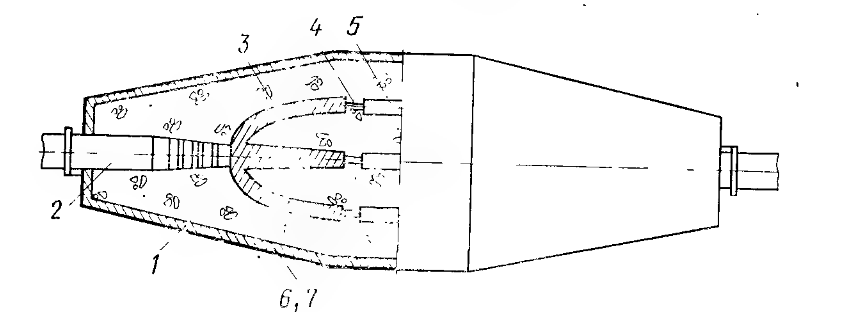


Рис. 17. Соединительные муфты электрических кабелей из полимербетонов ФАЭД. Общий вид и схема

1 — полимербетон; *2* — кабель; *3* и *4* — разделительные жилы; *5* — металлические гильзы; *6* и *7* — металлический кожух и гидроизоляция

Разработанные составы полимербетонов с высокими диэлектрическими параметрами отвечают современным требованиям, расширяют номенклатуру материалов, используемых в электро- и радиотехнической промышленности, они эффективны для изготовления различного вида изоляторов, кабельных муфт, распределительных щитов, траверс для опор электропередач и т. д. (рис. 17).

5.2. Электропроводящие полимербетоны

Ускорение научно-технического прогресса требует непрерывного расширения производства средств автоматики, вычислительной техники, радиоэлектронных приборов и оборудования, используемых в радиоастрономии, радиолокации, радиовещании, рентгеновских установках, промышленных установках электронно-лучевой сварки, ТВЧ и СВЧ и т. д. Резко возросла и продолжает расти насыщенность околоземного пространства излучениями радиотехнических, электронных и тому подобных установок. По литературным данным, число различных источников излучений удваивается, а излучаемые

мощности электромагнитной энергии увеличиваются в десятки раз за каждое десятилетие [50, 74, 90]. Электромагнитные излучения в настоящее время вполне обоснованно относят к одному из видов загрязнения окружающей среды. Они оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье человека, так как при эксплуатации таких установок обслуживающий персонал подвергается длительному и систематическому воздействию электромагнитных и других излучений. Кроме того, они являются помехами при работе различных радиоэлектронных устройств. Таким образом, функционирование радиоэлектронных устройств без ухудшения качественных показателей становится все более сложным, а защита окружающей среды все более актуальной [74, 90].

К настоящему времени разработаны и освоены достаточно надежные средства защиты от неблагоприятного воздействия электромагнитных излучений на обслуживающий персонал и соответствующее оборудование. Однако вопрос об эффективной борьбе с излучениями такого рода остается весьма важным. Наиболее рациональные способы такой защиты — инженерно-технические решения, непосредственно направленные на снижение интенсивности электромагнитных излучений до допустимого уровня. К этим мерам относятся экранирование и устройство защитных фильтров. Защитные фильтры уменьшают помехи, проникающие в устройства через питающие сети. Экранирование эффективно защищает электронную аппаратуру от внешних помех и одновременно является надежным способом борьбы с собственными излучениями в окружающую среду. Экранирование помещений с электронной аппаратурой осуществляется путем облицовки их стен специальными токопроводящими материалами.

Хорошими экранирующими свойствами обладают различные металлы, они обеспечивают надежное экранирование в широком диапазоне интенсивности электромагнитных полей. Однако использование металлических обшивок для экранирования помещений имеет определенные недостатки: сравнительно высокая стоимость, ограниченный срок службы, так как многие металлы подвержены коррозии, снижение комфортности помещений и т. д.

Поэтому во многих странах ведутся работы по замене металлических экранов другими электропроводящими материалами, в том числе и на основе полимеров. При

этом решение проблемы заключается в том, чтобы получить такие материалы, которые в наибольшей степени должны соответствовать основной характеристике экрана — степени ослабления энергии электромагнитного поля, проникающего за экран. Степень ослабления или эффективность экранирования представляет собой отношение напряженности поля электрической E_1 или магнитной H_1 составляющей в данной точке при отсутствии экрана к напряженности поля E_2 или H_2 в той же точке при наличии экрана:

$$Э = E_1/E_2 \text{ или } H_1/H_2 .$$

Эффективность экранирования непосредственно зависит от электропроводности используемого материала. Поэтому только такие неметаллические материалы, которые имеют сопротивление не более $R_0 = 10$ Ом могут конкурировать с металлическими экранами. Создание электропроводящих материалов на основе полимеров является более сложной задачей по сравнению с разработкой диэлектриков на основе полимеров.

Однако сравнительная простота переработки и нанесения защитных покрытий способствовали тому вниманию, которое было уделено использованию полимеров для создания электропроводящих материалов типа эмалей, мастик, паст и клеев [51]. При разработке перечисленных электропроводящих материалов были опробованы многие выпускаемые промышленностью термопластичные и термореактивные мономеры, олигомеры и полимеры. Среди них наиболее полно были изучены электропроводящие материалы на основе каучуков и эпоксидных смол. Менее подробно изучены электропроводящие композиции на основе полиэфирных, фенолоформальдегидных, фурановых и полиуретановых смол, поливинилацетата, поливинилхлорида, полистирола и других полимеров.

Известно, что большинство полимеров — хорошие диэлектрики, т. е. имеют очень высокое электрическое сопротивление в пределах от 10^8 до 10^{16}. Поэтому при создании электропроводящих материалов на основе полимеров необходимо было преодолеть значительные трудности и, в первую очередь, подобрать наполнители, обладающие высокими электропроводящими свойствами. Естественно было предположить, что такими наполнителями окажутся порошки различных металлов — серебра, меди, никеля, олова, алюминия, железа, ферромагнитных сплавов и др. Однако исследования показали, что введение в полимерную композицию большинства из перечисленных металлических порошков не дало ожидаемого эффекта. Это объясняется тем, что на поверхности мелкодисперсных частиц сравнительно быстро образуются оксидные пленки, и сопротивление таких порошков резко возрастает. Очень хорошие результаты были получены при введении в полимерную композицию порошков серебра с частицами чешуйчатой формы или никеля, но порошки этих металлов чрезвычайно дороги и дефицитны, поэтому вряд ли такие составы найдут практическое применение. В дальнейшем в качестве наполнителей электропроводящих композиций были опробованы графитовая или коксовая мука, сажа, карбонизированные вискозные волокна типа углена и др.

Природа связующего также оказывает существенное влияние как на электрические, так и на физико-механические и эксплуатационные свойства электропроводящих композиций. Исследования показали, что на электрическое сопротивление полимерной композиции полимерное связующее оказывает непосредственное и доминирующее влияние только при сравнительно небольшой степени наполнения электропроводящими наполнителями, т. е. до тех пор, пока в системе не образуется электропроводящая структура. При дальнейшем наполнении фактором, определяющим электропроводность композиции, является не электрическое сопротивление связующего, а плотность упаковки наполнителя, способствующая максимально большему числу контактов его зерен, которые и определяют электропроводность композиции в целом.

Физико-механические свойства электропроводящих материалов зависят от способности полимерного связующего хорошо смачивать частицы выбранных электропроводящих наполнителей с образованием достаточно высоких адгезионных связей. В свою очередь, частицы наполнителей должны хорошо диспергироваться в выбранном полимерном связующем. При плохой совместимости связующего и наполнителя частиц последнего агрегатируются в смеси, что затрудняет образование сплошных электропроводящих структур и ухудшает физико-механические свойства конечного продукта.

Для улучшения совместимости с электропроводящими наполнителями и равномерного их распределения в смеси, в ряде случаев в состав вводят поверхностно-активные вещества, а для улучшения контактов между

зернами наполнителей — растворители или разбавители полимерного связующего. Большое влияние на свойства электропроводящих материалов оказывает и технология их приготовления.

Несмотря на большое количество выполненных исследований, электропроводящие материалы на основе полимеров применяют в основном для изготовления нагревательных элементов, клеев, мастик и лакокрасочных покрытий при отводе статического электричества. В последнее время разработан весьма интересный электропроводящий материал на основе минеральной ваты и полиакриламида, наполненного сажей [90]. Основные характеристики этого материала приведены в табл. 33. Полученный материал имеет сопротивление $R_0 = 10$ Ом. Принцип действия экрана из такого материала аналогичен принципу действия металлического экрана. Затухание энергии электромагнитных волн обусловлено преимущественно ее отражением от поверхности экрана и лишь незначительная часть энергии рассеивается в виде теплоты в самом экране.

Таблица 33. Основные свойства электропроводящего материала на основе минеральной ваты и полимерного связующего

Показатель	Технология изготовления	
	пастовая	отливом
Плотность, кг/м³	450—500	450—550
Предел прочности при изгибе, МПа	0,8—1,2	1,7—2,5
Затухание энергии электромагнитной волны при 3000 МГц, ДБ/см	24 28	26—30
Сопротивление, Ом	10	10
Водопоглощение, %	2—3	2—3

Принципиально новое направление по созданию электропроводящих материалов на основе электропроводящих полимербетонов разрабатывается в НИИЖБе. Такие материалы имеют много преимуществ по сравнению с существующими. Электропроводящие полимербетоны сравнительно легко перерабатываются (формуются) в изделия и конструкции сложной формы. Высокие прочностные характеристики обусловливают создание несущих и самонесущих конструкций. Они обладают высокой коррозионной стойкостью и менее дефецитны по сравнению с цветными металлами, могут использоваться в качестве экранирующих материалов не только от электромагнитных волн, но и различных излучений [129].

Для изготовления электропроводящих полимербетонов были применены те же смолы, которые использовались для получения диэлектриков. В качестве заполнителя применяли кокс и графит фракции 1—5 мм, а в качестве наполнителей — графитовую муку с удельной поверхностью 3000 см²/г, сажу с удельной поверхностью 20 м²/г и металлический порошок с удельной поверхностью 2000—3000 см²/г. Перечисленные наполнители характеризуются следующими значениями удельного объемного сопротивления (Ом·см): металлический порошок 10^{-2}—10^{-3}; графит — 10^{-2}; сажа — 10—10^{-1}; кокс — 10—10^{-1}.

Предварительные исследования электропроводящих полимербетонов на основе различных олигомеров показали, что при использовании карбамидных смол можно получить сравнительно высокие электропроводящие характеристики (объемная удельная электропроводность 8—9 сименс·см). Однако предел прочности на сжатие таких полимербетонов довольно низкий и лежит в пределах 6—6,5 МПа.

Значительно лучшие результаты были получены у полимербетонов на основе фурановых, эпоксидных и фенолоформальдегидных смол (табл. 34), из которых наиболее высокие показатели электропроводности имеют полимербетоны на основе фенолоформальдегидных, а минимальные — на основе фурановых смол. Полимербетоны на эпоксидных смолах занимают промежуточное положение.

Анализ выполненных исследований показывает, что потенциальные возможности таких полимербетонов далеко не исчерпаны. В ближайшие 2—3 года могут быть получены полимербетоны со значительно более высокими электропроводящими и прочностными характеристиками.

5.3. Радиационная стойкость полимербетонов

Способность материалов после радиационного облучения до определенного уровня (пороговой дозы) сохранять свои свойства называется радиационной стойкостью. Мерой радиационной стойкости является пороговая доза,

Таблица 34. Основные характеристики электропроводящих полимербетонов

Показатель	Полимербетон на связующем		
	ФАМ	ЭД-20	СФЖ
Плотность, кг/м³	1280	1130	1350
Предел прочности при сжатии, МПа	13—14	16—17	8—9
Электросопротивление образца куба с ребром 50 мм, Ом	2,0	1,1	0,65
Объемная удельная электропроводимость, сименс	10	17—18	25

при которой происходит существенное изменение определенных свойств материала.

Известно, что в цементных бетонах количество воды не превышает 20—25% по массе цемента, или 3—4% по массе бетона. В то же время у полимербетонов содержание полимерного связующего может составлять от 8 до 12% общей массы полимербетона. Расчеты показывают, что вода и полимерное связующее примерно эквивалентны по эффекту дозового фактора накопления частиц проникающих излучений. Это дает основание предполагать высокую эффективность полимербетонов как защитных материалов.

Так, мелкозернистый полимербетон плотностью 3230 кг/м³ на основе полиэфирной смолы ПН-1 и баритового песка фракции 5 мм, превосходит цементный бетон по защитным свойствам от γ-излучения в 1,5 раза [86].

Расчеты показывают, что содержание числа ядер водорода в 1 см³ у полимербетона в 1,5 раза больше, чем цементного бетона — $0{,}67 \cdot 10^{22}$ и $43 \cdot 10^{22}$ соответственно.

Испытания на нейтронном генераторе НГ=15 м полимербетонов на полиэфирных смолах и цементного бетона класса В45 на гранитном щебне (20% по массе цемента химически связанной воды) свидетельствовали, что для полимербетонов кратность ослабления дозы для нейтронов с различной энергией в среднем на 40% выше.

В то же время в результате воздействия ионизирующего излучения на атомном и молекулярном уровне происходят качественные изменения микроструктуры полимерного связующего. При этом эти воздействия могут приводить как к улучшению, так и ухудшению характеристики материала. Известно, что при определенных уровнях γ-облучения мономеров типа метилметакрилата радиоактивным Co^{60} происходит так называемая радиационная полимеризация. При такой полимеризации степень сшивки и соответственно прочностные характеристики полученного полимера значительно выше, чем при использовании термокаталитической полимеризации. Воздействие ионизирующего облучения на термопластичные полимеры при определенных дозах также приводит к увеличению их прочностных характеристик за счет дополнительной сшивки и появления в полимере поперечных связей.

Высокое содержание водорода и в термореактивных полимерах предопределяет их повышенную радиационную стойкость. Однако при больших дозах облучения и у этих материалов происходят существенные структурные изменения.

В Гидропроекте и МИСИ были выполнены исследования радиационной стойкости полимербетонов на основе фурановых и эпоксидных смол [151]. Испытания проводились на гамма-установках, ускорителях протонов и линейном ускорителе электронов. В гамма-установках источником излучений являлся радиоактивный Co^{60}, мощность дозы составляла от 1 до 555 рад/с, температура облучения 20—30°С поддерживалась специальной системой охлаждения. Радиационные нагрузки на образцы при облучении определились с помощью дозиметрических систем полного поглощения излучения.

Радиационную стойкость оценивали по изменению упругопрочностных свойств образцов после их облучения при различных дозах. В качестве образцов использовали призмы размером 40×40×160 мм, которые испытывались на сжатие с определением призменной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона.

В результате исследований было установлено, что при облучении полимеррастворов ФАМ дозой до $5 \cdot 10^9$ рад прочность не изменяется, а модуль упругости возрастает примерно на 50%. У полимеррастворов на эпоксидной смоле при дозах облучения до 10^9 рад прочность снижается на 38%, а при $5 \cdot 10^9$ на 70%, модуль упругости при этом увеличивается в 2 раза.

Увеличение модуля упругости и повышение хрупкости у полимеррастворов ФАМ связано с дополнительной сшивкой полимера. Более высокое увеличение модуля упругости и снижение прочности у полимеррастворов на

эпоксидном связующем объясняется более интенсивной сшивкой полимера и одновременным началом его деструкции.

Характер изменения прочности и модуля упругости при облучении полимербетонов аналогичен, однако при этом прочностные и деформационные свойства более стабильны, так как увеличение степени наполнения крупными фракциями заполнителей способствует повышению радиационной стойкости.

Результаты исследований позволили установить порог радиационных повреждений, которые для полимербетонов на основе ФАМ находятся в пределах (2—3,5) 10^8 рад и для полимербетонов на основе ЭД-20 — (1—2) 10^8 рад [151]. При использовании в составах полимербетонов тяжелых, в особенности барийсодержащих заполнителей и металлических включений их радиационная стойкость может быть существенно повышена.

Глава 6. ПОЛИМЕРСЕРНЫЕ БЕТОНЫ

6.1. Предпосылки применения серы в строительстве

Использование серы в строительстве в виде серных мастик и растворов было известно еще в XIX в. В 1859 г. А. Х. Райт получил патент на применение серных растворов для заливки фундаментных болтов [103]. Серные мастики и растворы использовались в прошлом веке и в России для заливки швов каменных кладок и особенно эффективно — для заделки металлических стоек перил лестничных маршей и металлических связей каменных конструкций взамен расплавленного свинца.

В дальнейшем, с развитием антикоррозионной службы, серные мастики и растворы, получившие название серных цементов, применяли для заливки швов при футеровке различных емкостей, аппаратов и строительных конструкций штучными кислотоупорными материалами, эксплуатируемых в условиях агрессивного воздействия.

В настоящее время при приготовлении серного цемента применяют товарные сорта серы (ГОСТ 127—76). В качестве наполнителей используют кислотоупорный цемент андезитовую муку, кварцевый песок и другие кислотоупорные минеральные наполнители. Диабазовая мука для приготовления серных цементов непригодна. Пластификаторами служат тиокол-резенит, термопрен или нафталин [54] (табл. 35).

Таблица 35. Усредненные составы серных цементов

Компонент	Состав		
	I	II	III
Сера	58	60	67
Минеральные наполнители	40	36	—
Кокс	—	—	31
Пластификаторы	1—1,2	1—4	1—1,2

Предел прочности серных цементов при сжатии не ниже 30 МПа, при растяжении 2—2,5 МПа. Серные цементы стойки в большинстве кислот (за исключением плавиковой и азотной) и растворах минеральных солей, но не стойки в щелочах и некоторых органических растворителях.

Несмотря на сравнительно высокую эффективность серных цементов в производстве антикоррозионных работ, их общее потребление по сравнению с другими материалами было весьма незначительным, в то время как потребность в химически стойких футеровочных и конструкционных материалах непрерывно возрастала. Поэтому внимание многих исследователей было уделено дальнейшему изучению серы с целью расширить ее применение в различных областях строительства.

Необходимо добавить, что производство природной и вторичной серы непрерывно возрастает. В 1982 г. мировое производство серы составило 50,97 млн. т, в том числе в США — 10,76, Канаде — 6,25, Польше — 5,08, Советском Союзе — 4,66 млн. т. В ряде стран (Канада, Польша) производство серы постепенно превышает ее потребление, что приводит к значительному снижению ее стоимости. К 1990 г. производство серы в нашей стране должно быть доведено до 10—11 млн. т, в то время как прогнозируемое потребление составит 10,2—10,5 млн. т [98, 154].

Перспектива увеличения производства и снижения стоимости связана не только с увеличением добычи природной серы, но и резким увеличением получения серы при очистке нефти, природного газа, топочных газов и других промышленных выбросов. Акад. М. П. Воронков

4 Зак. 251

отмечает, что утилизация серы и серных продуктов является важнейшей и неотложной задачей современности как с экономической, экологической, так и энергетической точки зрения.

По данным ВНИПИсера (Львов), к 1990 г. ожидается избыток серы в количестве 680 тыс. т. что при расходе около 300 кг серы на 1 $м^3$ бетона позволит изготовить около 2 млн. $м^3$ серного бетона[1]. Уже в настоящее время наметилась перспективность некоторых регионов страны, в которых накапливаются излишки серы. Это в первую очередь районы Норильска и Астрахани. На Норильском горнометаллургическом комбинате установлены две сероочистительные установки при переработке медио-никелевых руд, которые позволяют получать около 100 тыс. т серы, области применения которой до настоящего времени не полностью определены.

По окончании строительства Астраханского газоконденсатного завода (ГКЗ) предполагается получать около 2 млн. т попутной серы. Таким образом, и в этом районе появятся избытки серы. Значительные запасы серы (которые в настоящее время недостаточно полно используются) имеются на Камчатке. Следовательно, для отработки заводской технологии изготовления серных бетонов и определения наиболее рациональной номенклатуры конструкций и изделий уже в настоящее время возникла необходимость организации опытно-промышленных производств в этих регионах.

Определились два основных направления применения серы: смешивание серы с минеральными заполнителями и получение серных или полимерсерных бетонов по асфальтовой технологии и применение серы для пропитки порового пространства цементного бетона, асбестоцемента, древесины и других пористых строительных материалов.

6.2. Основные свойства серы

Сера — химический элемент VI группы периодической системы элементов Менделеева с атомной массой 32,06 и плотностью 2,1 г/$см^3$. Температура плавления 117—119°С, кипения 445°С. Плохо проводит теплоту и электрический ток, нерастворима в воде и большинстве неорганических кислот, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде, анилине и других органических растворителях.

[1] При прогнозировании роста производства серы не учтены такие потенциальные ресурсы, как получение серы из топочных газов, чего в настоящее время настоятельно требует программа защиты окружающей среды.

Коэффициент объемного расширения и электрическое сопротивление серы существенно зависят от температуры (табл. 36).

Таблица 36. Влияние температуры на коэффициент объемного расширения и электрическое сопротивление серы

Показатель	15*/20	100/110	121,1/130	151,7/300
Коэффициент объемного расширения (на 1°С)	$17\cdot10^{-6}$	$35\cdot10^{-6}$	$426\cdot10^{-6}$	$493\cdot10^{-6}$
Электрическое сопротивление. Ом	$1,91\cdot10^{17}$	$7,39\cdot10^{12}$	$2\cdot10^{10}$	$2,8\cdot10^{3}$

* До черты указана температура, °С, для коэффициента объемного расширения, после черты — для электрического сопротивления.

Теплопроводность твердой и жидкой серы незначительна, поэтому для ее расплава и подогрева требуются значительные энергетические затраты в пределах 190 кДж/г на 1 кг твердой серы.

Известно, что молекулярная структура серы отличается очень большим разнообразием полиморфных модификаций. В настоящее время выделено более тридцати аллотропов серы, большинство аллотропов недостаточно изучены, и пока еще отсутствует их единая классификация.

Из большого разнообразия полиморфных аллотропов, содержащих от десятков до сотен тысяч атомов в молекуле, наиболее изучены около десяти, в том числе: S_α — ромбическая, лимонно-желтого цвета плотностью 2,07 г/$см^3$ и температурой плавления 112,8°С, устойчива при температуре ниже 95,5°С; S_β — призматическая моноклинная, медно-желтого цвета, плотностью 1,96 г/$см^3$ и температурой плавления 119,3°С, устойчива в интервале температур 95,6—119,3°С; S_π — циклическая кольцевая и S_μ — полимерная (рис. 18), которые представляют наибольший интерес для строительной практики. В зависимости от температуры расплава вязкость серы изменяется в широких пределах (рис. 19).

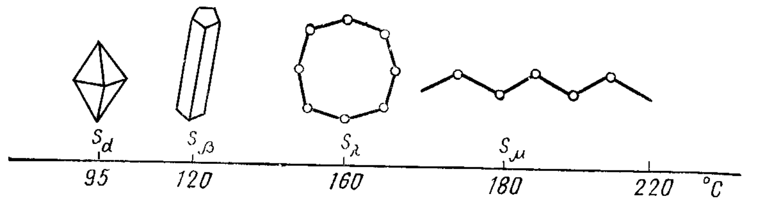


Рис. 18. Аллотропические изменения серы в зависимости от температуры

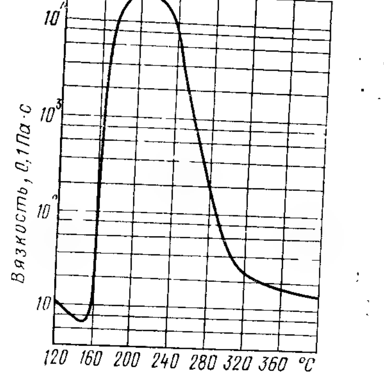


Рис. 19. Изменение вязкости расплавленной серы в интервале температур 122—400°С

Полученная из расплава твердая сера всегда содержит в определенных количествах смесь различных аллотропов, в том числе три основные фракции: кристаллическую часть, состоящую в основном из циклооктасеры, активных аллотропических разновидностей и полимерной серы. Соотношения этих фракций зависят от термической предыстории твердой серы (температуры расплава к моменту охлаждения) и режима отверждения [98]. Основные свойства серы приведены в табл. 37.

6.3. Полимерсерные бетоны

Серные бетоны обладают рядом положительных свойств, к которым, в первую очередь, относятся: быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания серобетонной смеси, высокая прочность, химическая стойкость к ряду агрессивных продуктов, низкое водопоглощение и соответственно высокая морозостойкость (табл. 38).

Таблица 37. Основные свойства технической серы

Показатель	Температура, °С		
	20	122	150
Плотность, г/см³	2.1	1,96—1,99	1,6—1,81
Прочность при сжатии, МПа	14	—	—
Твердость по шкале Мосса	1—2	—	—
Вязкость, мкм	—	(11—12)× ×10⁻⁵	(6,5—7)× ×10⁻⁵
Поверхностное натяжение, Н/м	—	—	0.055
Теплоемкость, кДж/кг	0,7	1,47	1,84

Технология получения серных бетонов незначительно отличается от технологии асфальтовых бетонов, и производство таких бетонов, обладающих высокими прочностными характеристиками может быть налажено на существующих асфальтовых заводах, что подтверждено производственными испытаниями.

Таблица 38. Сравнительные характеристики серного и цементного бетонов

Показатель	Серный бетон*	Цементный бетон**
Прочность при сжатии, МПа	62	34,5
То же, при изгибе	9,3	3,65
Модуль упругости, МПа	$4{,}14\cdot10^4$	$2{,}8\cdot10^4$
Коэффициент линейного температурного расширения, °С	$8{,}5\cdot10^{-6}$	$8{,}5\cdot10^{-6}$
Плотность, кг/м³	2400	2400
Расход связующего, кг/м³	297	371

* Серный бетон «Сульфуркрит».
** Цементный бетон на мытом дробленом до 60% гравии с размером фракции 19 мм.

За рубежом серные бетоны используют в качестве дорожных покрытий. В Канаде для этих целей применяли битумно-серные бетоны (отношение битума к сере 1:1), а на наиболее ответственных участках — серные бетоны, не содержащие битума. Такие покрытия более прочны, обладают хорошим сцеплением, имеют меньшее водопоглощение и значительно большую долговечность [153, 154].

В районе Калгари (Канада) успешно эксплуатируются участки скоростной шоссейной дороги и отбойные ограждения, выполненные в виде армированных сборных элементов из серного бетона. После 6 лет эксплуатации ограждения имеют хороший внешний вид.

Разработан способ нанесения облицовок на стенки земляных ирригационных каналов путем торкретирования горячих серных растворов непосредственно на грунт. Покрытие наносится слоями толщиной 5—6 мм. В зависимости от вида и степени уплотнения грунта общая толщина защитного покрытия составляет от 20 до 40 мм. Для нанесения таких защитных облицовок служит специальное передвижное оборудование, приспособленное для работы в полевых условиях. По сравнению с бетонными облицовками нанесение защитных покрытий путем торкретирования серных растворов уменьшает фильтрацию воды и значительно сокращает сроки строительства.

Вспененные серные композиции, имеющие при небольшой плотности сравнительно высокие физико-механические характеристики, применяют для теплоизоляции основания автомобильных дорог в зонах вечной мерзлоты.

Серные бетоны, по мнению канадских ученых, перспективны в условиях арктического климата для изготовления сборных и монолитных конструкций различного назначения, в том числе свай, водорезов, труб, опор и фундаментов, емкостей, покрытий для закрепления земельных откосов.

Серный бетон с полимерной добавкой «сульфуркрит» в настоящее время используется в Канаде для получения коррозионно-стойких строительных конструкций промышленного и гражданского назначения, в том числе как материал для защиты и ремонта покрытий цементного пола и изготовления новых коррозионно-стойких и непроницаемых покрытий полов толщиной от 8 до 20 см. Впервые такие полы из «сульфуркрита» были выполнены на ряде промышленных предприятий 6 лет назад в объеме около 1000 м². Технология формования изделий из горячих смесей «сульфуркрита» позволяет производить формовку при отрицательных температурах до —40°С. Удачно применяют серный бетон и для пригрузов нефте- и газопроводов при их прокладке через болота и реки. Пригрузы армированы стальной арматурой

диаметром 20 мм. Масса блоков таких пригрузов 5—6,2 т. В настоящее время выпущено уже более 20 000 т различных изделий и конструкций из «сульфуркрита» [154].

Следует отметить еще одну особенность серного бетона — повторное использование бракованных конструкций путем их дробления, вторичного расплава и формования.

Отходы серного производства используют в СССР для приготовления сероасфальтобетонных смесей, что позволило улучшить качество асфальтового бетона, уменьшить водонасыщение и набухание и увеличить коэффициент водоустойчивости.

На одном из асфальтовых заводов треста Облмежколхоздорстрой была изготовлена партия сборных несущих конструкций из серобетона. Кроме того, серный бетон был уложен на проезжей части одного из участков автомобильной дороги. Производственные испытания подтвердили возможность использования оборудования асфальтовых заводов для приготовления серных бетонов и конструкций на их основе.

Исследования, выполненные в НИИЖБе и параллельно во Львовском политехническом институте (Е. В. Козловой) под руководством автора, показали, что в зависимости от степени наполнения расплавленной серы мелкодисперсными минеральными наполнителями предел прочности отвержденных образцов на сжатие изменяется в среднем от 18—20 МПа без наполнения до 50—60 МПа при 200—250% наполнении. Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к резкому снижению прочности (рис. 20). Ярко выраженный экстремальный характер изменения прочности в зависимости от степени наполнения в общем виде подтверждает аналогичные зависимости, полученные ранее для полимерных мастик, хотя механизм упрочнения у них различен. В случае получения серных мастик на поверхности минеральных наполнителей в процессе остывания серы формируются однородные кристаллы, размеры которых значительно меньше, чем в объеме свободной серы. При оптимальной степени наполнения практически вся сера переходит в более однородное и мелкокристаллическое состояние, что и обусловливает столь значительное повышение прочности.

Таким образом, была обнаружена весьма важная закономерность, которая позволяет использовать теорети-

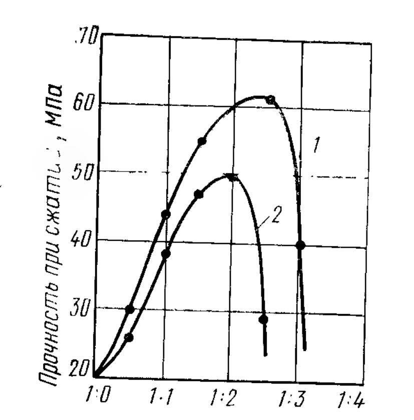


Рис. 20. Зависимость изменения предела прочности при сжатии серных мастик от степени наполнения кварцевой мукой

1 — по данным НИИЖБа; *2* — по данным Львовского политехнического института

ческие предпосылки и основные положения разработанной ранее теории структурообразования полимербетонов для подбора оптимальных составов серных бетонов. Использование этой теории позволило существенно сократить расход серы и подобрать составы серных бетонов с высокой плотностью и пределом прочности на сжатие 50—60 МПа (табл. 39).

Таблица 39. Основные составы серных бетонов

Материал	Состав *1*		Состав *2*	
	% по массе	кг/м³	% по массе	кг/м³
Сера	12	288	15	360
Щебень	50	1200	50	1200
Песок	24	576	22	528
Минеральная мука	12	288	11	244
Модифицирующие добавки	2	48	2	48

Примечание. Состав *2* обладает более высокой подвижностью смеси серного бетона в процессе формования.

Для изготовления химически стойких серных бетонов в качестве крупных заполнителей по аналогии с полимербетонами должны использоваться химически стойкие щебень и песок и мелкодисперсные наполнители — кварцевая или андезитовая мука, зола-унос и др. Удельная поверхность наполнителей должна быть в пределах 2500—3000 см²/г.

Известно, что под действием температурных перепадов, изменения солнечной радиации и других атмосферных воздействий структурное состояние серы может изменяться за счет перехода ее молекул из одного аллотропного состояния в другое. Такие изменения вызывают появление опасных внутренних напряжений, которые могут привести к нарушению целости материала и сокращению долговечности конструкций. Кроме того, сера является хрупким материалом, а серные бетоны на ее основе обладают более высокой хрупкостью по сравнению с цементными бетонами.

Для устранения перечисленных недостатков в серное вяжущее вводят различные пластифицирующие и структурирующие добавки. В настоящее время при изготовлении серных мастик, растворов и бетонов сера в чистом виде практически не применяется.

В качестве пластифицирующих и структурирующих добавок в большинстве случаев используют различные полимерные материалы (тиокол, термопрен, резиновую крошку, атактический полипропилен, хлор-парафин и др). Поэтому при употреблении в качестве вяжущего серных бетонов серы, модифицированной полимерными добавками, такие бетоны следует называть полимерсерными бетонами. Полимерсерные бетоны могут быть получены и при использовании в качестве вяжущего полимерной серы, получаемой по специальной технологии (см. раздел 6.5).

Для снижения горючести серных бетонов и повышения огнестойкости конструкций из этих материалов в состав серного вяжущего вводят различные антипирены (полифторсодержащие фосфиты, пятихлористый фосфор, хлор-парафин и др.).

Полученные результаты показывают, что по прочностным характеристикам серные бетоны занимают промежуточное положение между цементными бетонами классов B25-B30 и высокопрочными полимербетонами. По химической и диэлектрическим характеристикам в сухом состоянии они не уступают большинству видов полимербетонов, а по стоимости значительно ниже наиболее дешевых из них.

Исследования сохранности стальной арматуры в течение 2 лет показали, что серный бетон надежно предохраняет арматуру от коррозии в условиях качественно изготовленного плотного бетона. Для повышения ударной прочности, прочности при растяжении и изгибе в серный бетон можно вводить обычное стекловолокно, в

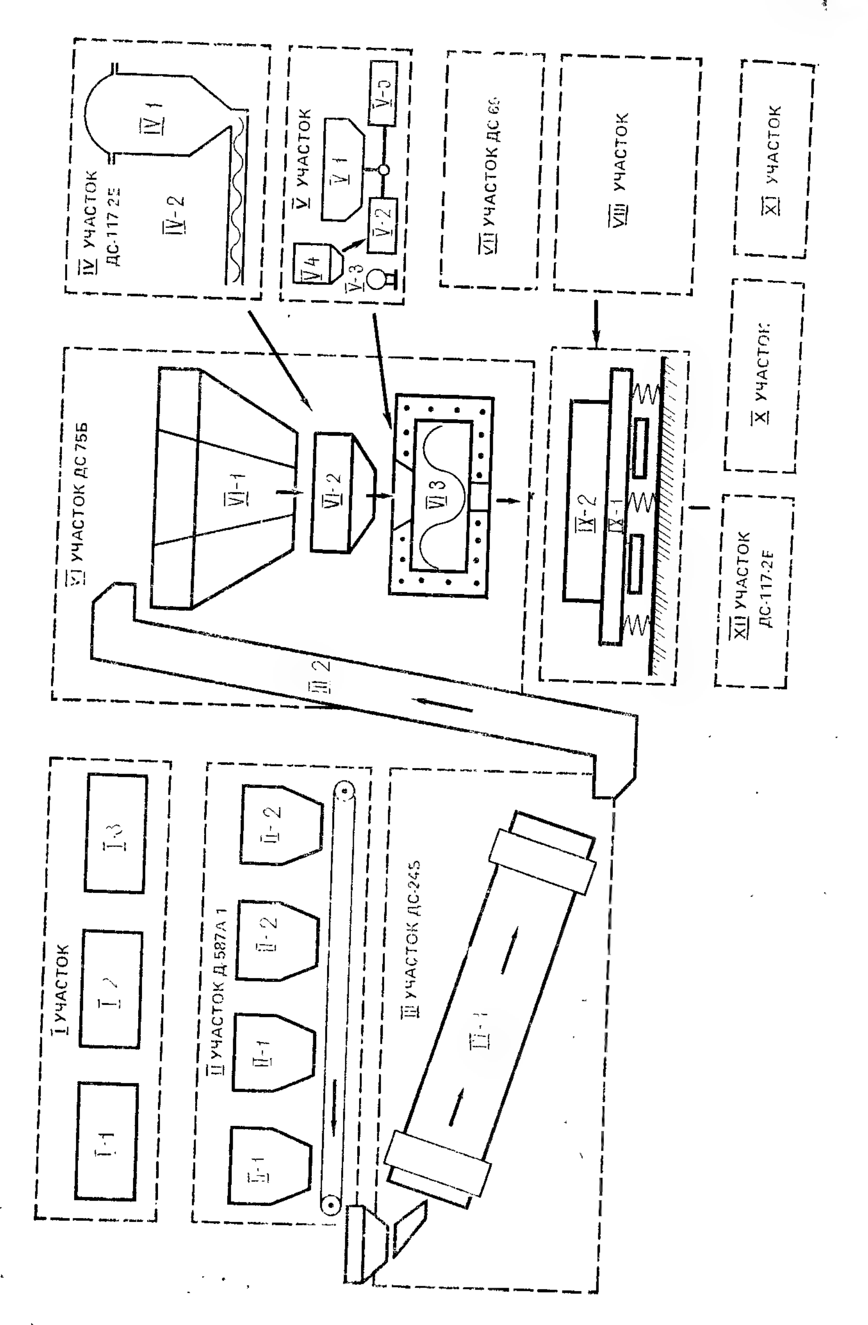


Рис. 21. Принципиальная схема технологического процесса изготовления конструкций из серного бетона

I — участок подготовки заполнителей; I-1 — склад инертных материалов; I-2 — дробление; I-3 — фракционирование; II — участок дозирования; II-1 и II-2 — дозирование заполнителей; II-3 и II-4 — дозирование наполнителей; III — участок сушки; III-1 — сушильный барабан; III-2 — обогреваемый конвейер; IV — участок расплава серы; IV-1 — реактор; IV-2 — питатель расплавленной серы; V — участок приготовления и дозирования модификаторов; VI — участок приготовления серобетонной смеси; VI-1 бункера-накопители; VI-2 — дозаторы; VI-3 — обогреваемая мешалка; VII — пульт автоматического управления технологическим процессом; VIII — участок подготовки форм и арматурных каркасов; IX — участок виброформования; IX-1 — вибростол; IX-2 — изделие; X, XI и XII — участки формования распалубки и контроля качества готовых изделий

то время как в цементных бетонах такое волокно подвергается разрушению в результате воздействия щелочной среды цементного камня.

Исследования были подтверждены результатами испытаний в натурных условиях балок размером $20\times30\times250$ см и тротуарных плит размером $50\times50\times5$ см, изготовленных на Стрыйском заводе треста Облмежколхоздорстрой и уложенных на участке электролиза завода «Электрооснастка» в г. Коломыя.

Таким образом, была определена первоочередная номенклатура конструкций из серных бетонов: фундаментные блоки, сваи, лотки, тоннели, трубы, блоки сенажных башен, емкости и др.

Следует отметить, что серный бетон может быть использован при изготовлении не только сборных, но и монолитных конструкций, а также при различных видах ремонтных работ.

Выполненные исследования и зарубежный опыт наглядно характеризуют перспективность использования серных бетонов в различных областях строительной индустрии.

На основе проекта серийно выпускаемого асфальтового завода типа ДС-117-2Е в НИИЖБе разработана технология промышленного производства изделий и конструкций из полимерсерных бетонов (рис. 21). По этой технологии песок и щебень поступают на склад инертных материалов I-1 в саморазгружающихся вагонах или автомобильным транспортом, откуда их раздельно подают грейферным краном в соответствующие загрузочные воронки с ленточными питателями. Затем элеватором они направляются на грохоты для отсева крупных камней и посторонних включений и после этого в бункера-накопители агрегата питания II-1 и в сушиль-

ный барабан III-1. Температура заполнителей при выходе из барабана должна быть 160°C±5.

Из сушильного барабана заполнители подают горячим элеватором VI-4 в дозировочный бункер VI-1. Одновременно сера со склада III-2 и наполнитель из склада I-2 поступают в бункера-накопители IV-1.

Приготовление полимерсерного бетона осуществляют в горячем смесителе VI-3, в который подаются дозированные песок, щебень и минеральная мука.

Расплавленная сера с полимерными модифицирующими добавками подается в смеситель VI-3 через объемный дозатор V-4. Расплав серы получают в плавителе V-1. Перекачку расплавленной серы производят специальными насосами V-3 типа «Раздол-3» или «Раздол-4».

В горячем смесителе VI-3 серобетонная смесь перемешивается при температуре 150±5°C в течение 2—3 мин и выгружается в нагретую металлическую опалубку IX-2, установленную на вибростоле IX-1. Виброформование серного бетона производится на типовом вибростоле с частотой колебаний 50 Гц и амплитудой 0,3—0,5 мм в течение 1,5—2 мин.

После виброформования изделие направляют на участок X, где производят распалубку и приемку ОТК. Распалубку можно производить после охлаждения изделий до 40—50°C.

Подготовка опалубки и арматурных каркасов производится на участке VIII и заключается в смазке внутренних стенок форм машинным маслом, установке (при необходимости) арматурных каркасов и закладных деталей и нагреве формы до температуры 140—150°C. Бракованные изделия направляются на участок переработки XI для повторного использования при приготовлении серного бетона.

Управление и контроль за технологическими параметрами осуществляются с пульта автоматического управления всего производства XII.

6.4. Бетоны, пропитанные серой

В последнее время как у нас в стране, так и за рубежом значительное внимание исследователей уделяется способу уплотнения порового пространства бетона путем его пропитки мономерами или олигомерами с последующей их полимеризацией в поровой структуре бетона. В

результате пропитки получают бетонополимеры с высокими прочностными характеристиками, плотностью, морозостойкостью и повышенной стойкостью к некоторым агрессивным средам [26, 42, 55, 88, 89, 97, 101, 114, 115]. Однако высокая стоимость мономеров, их дефицитность и сложная технология получения бетонополимеров сдерживают их практическое применение. Кроме того, мономеры и олигомеры обладают рядом недостатков. Олигомеры имеют сравнительно высокую вязкость, а мономеры повышенную токсичность и летучесть, что связано с возможностью образования взрывоопасных смесей. Поэтому разработка новых, более дешевых и недефицитных пропиточных композиций является важной и актуальной задачей.

Сера менее дефицитна и значительно дешевле мономеров, используемых для пропитки бетонов. Бетоны, пропитанные серой, по своим физико-механическим свойствам незначительно уступают бетонополимерам. Кроме того, с технологической точки зрения, процесс кристаллизации серы значительно проще и доступнее, чем полимеризация мономеров в поровом пространстве бетонов.

Первые эксперименты по пропитке бетонов расплавленной серой были проведены в начале 70-х годов в США и Канаде, а затем в СССР, Франции, Японии и других странах. В Канаде исследования ведутся канадским центром по технологии разработки полезных ископаемых и природных энергетических ресурсов (CANMET).

Национальной комиссией по исследованиям и Канадским институтом по использованию серы (SUDIC), во Франции — Научно-исследовательским центром промышленности бетонов (CERIB), в США — Юго-западным научно-исследовательским институтом и др.

Юго-западный научно-исследовательский институт в течение нескольких лет проводит натурные исследования бетонных канализационных труб диаметром 250 и 300 мм, пропитанных расплавленной серой, состав которой был улучшен специальными добавками для предотвращения воздействия бактерий около 2% дициклопентадиена или 0,5% бактерицида типа пентахлорофенат.

В четырех городах штата Техас было уложено около 427 пропитанных труб. Первый участок был построен на коллекторе, отводящем сточные воды завода по производству аккумуляторных батарей, второй — на коллек-

Таблица 40. Зависимость прочности тяжелых пропитанных бетонов от количества поглощенной серы

Содержание воды в бетоне, % по массе	Количество поглощенной серы, % по массе	Глубина пропитки, мм	Прочность на изгиб, МПа	Прочность при сжатии, МПа
Контрольные	—	—	2,2	21,5
6,3	5	8	2,8	29,6
1,4	7	14	4,1	40
0	7,8	17	5,7	53,3

питке бетонов без применения вакуумирования или избыточного давления в процессе пропитки. По данным японских авторов, использование вакуумирования изделий и пропитки при повышенном давлении позволяет получать бетоны, пропитанные расплавом серы, с прочностью на сжатие до 177 МПа.

По сравнению с технологией пропитки мономерами или олигомерами пропитка расплавом серы имеет ряд специфических особенностей, которые необходимо учитывать при назначении технологических параметров. При пропитке расплавом серы достигается более глубокая сушка исходного материала, так как оставшаяся в бетоне после сушки влага испаряется при пропитке в горячем расплаве серы.

После пропитки изделия извлекают из пропиточной камеры и охлаждают до температуры окружающей среды. Процесс охлаждения сопровождается кристаллизацией расплава в поровом пространстве. Температура кристаллизации серы является физической константой и всегда происходит при охлаждении ниже 119°C. Этот процесс зависит от температуры, и вся сера, вошедшая в поровое пространство, при охлаждении кристаллизуется. Потерь серы из изделия при охлаждении практически не происходит. Процесс кристаллизации идет начиная с поверхности изделия, что также снижает потери серы. Бетоны, пропитанные серой, могут использоваться для изготовления дорожных и тротуарных плит, бордюрных камней, виноградных стоек, лотков, труб, тюбингов, секций опреснительных установок, элементов морских причалов, каркаса градирен, блоков сенажных башен и многих других конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по прочности и морозостойкости к агрессивным средам (рис. 26, 27).

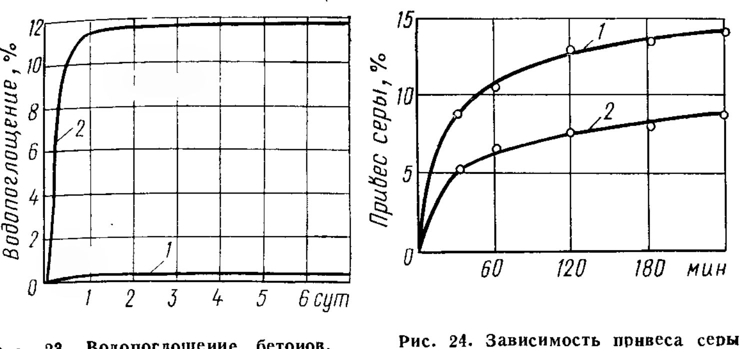
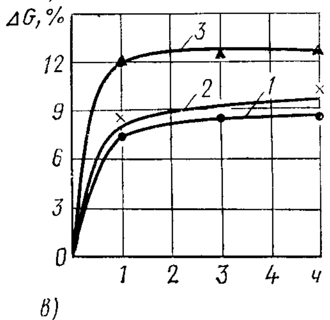
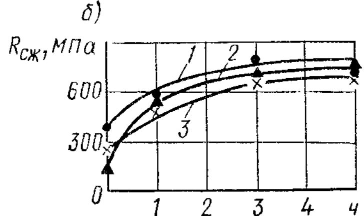


Рис. 23. Водопоглощение бетонов, пропитанных серой
1 — образцы, пропитанные серой; 2 — контрольные образцы

Рис. 24. Зависимость привеса серы от времени пропитки
1 — цементно-песчаный раствор; 2 — тяжелый бетон





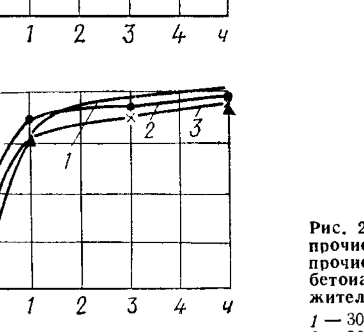


Рис. 25. Изменение массы (а), прочности при сжатии (б) и прочности при изгибе (в) золобетона в зависимости от продолжительности пропитки
1 — 30% золы; 2 — 50% золы; 3 — 80% золы по массе цемента

Основные характеристики различных видов бетонов, пропитанных серой, приведены в табл. 41, 42. Их данные подтверждают достаточно высокую эффективность применения серы.

НИИЖБ совместно с ТашПИ разработали технологию пропитки расплавленной серой фундаментных башмаков и стоек для лотков оросительных систем, которые

Таблица 41. Основные характеристики тяжелых и легких бетонов, пропитанных серой

Показатель	Тяжелые бетоны		Легкие бетоны	
	до пропитки	после пропитки	до пропитки	после пропитки
Плотность, кг/м³	2000—2400	2100—2500	1200—1700	1300—1800
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	20—40	60—100	15—30	40—70
» изгибе	5—6	14—16	2—4	6—10
Модуль упругости при сжатии, 10⁴ МПа	2—2.5	3—4	0,9—1.6	1.7—2,4
Морозостойкость, циклы	200—300	1000	100—200	8000
Водопоглощение (по массе), %	6—8	0,1—0,3	6—10	Менее 2
Водонепроницаемость (класс)	W2—W4	W10—W12	W2—W4	W8—W10
Сульфатостойкость $K_{ст}$	Нестоек	0.9—0.95	Нестоек	0,85—0.9

Таблица 42. Основные характеристики золобетонов

Показатель	При содержании золы, % по массе цемента					
	до пропитки			после пропитки		
	30	50	80	80	50	80
Плотность, кг/м³	2300—2400	2300—2400	2250—2300	2400—2500	2500—2550	2500—2550
Предел прочности при сжатии, МПа	35—40	20—25	10—15	85—90	75—80	60—70
Модуль упругости при сжатии ×10⁴, МПа	2,3—2.4	2,3—2,4	1,4—1.5	5.2—5,4	5,5—6	5,6—5.8
Морозостойкость, циклы	50	50	20	100	750	500
Водопоглощение (по массе), %	4.5—5	5.5—6	5.5—6	0.03—0.04	0.06—0.07	0,15—0.2
Водонепроницаемость (класс)	W2—W3	W2—W3	W2—W3	W10—W12	W8—W10	W6—W8
Сульфатостойкость $K_{ст}$	Не стоек	Не стоек	Не стоек	0.85—0.9	0.9—0.95	0.85—0.9

[redacted]

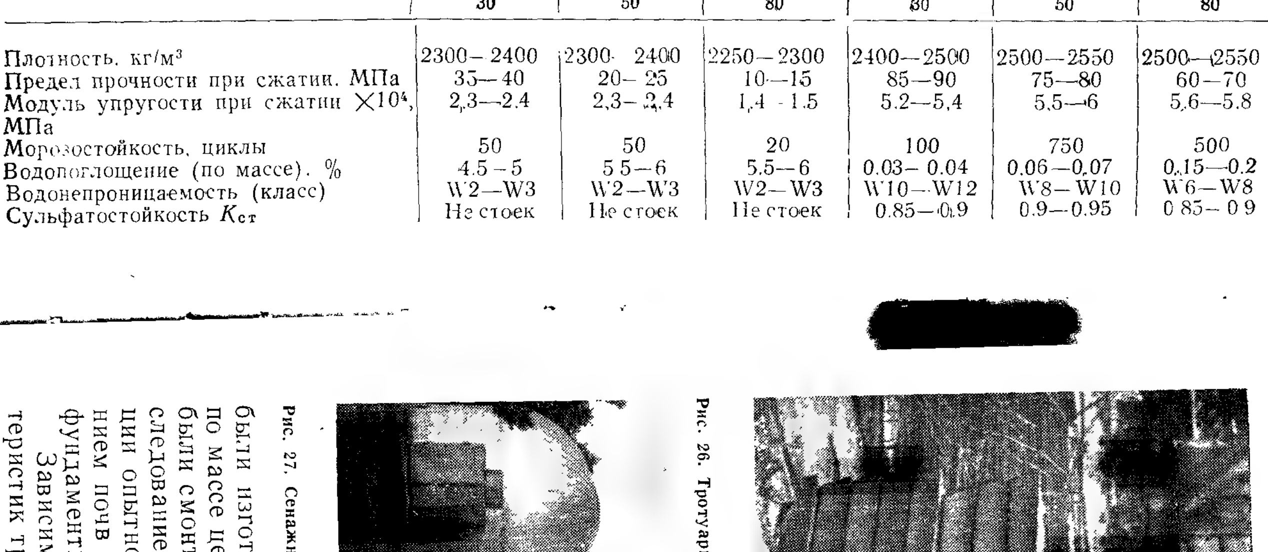


Рис. 26. Тротуарные плиты, пропитанные серой

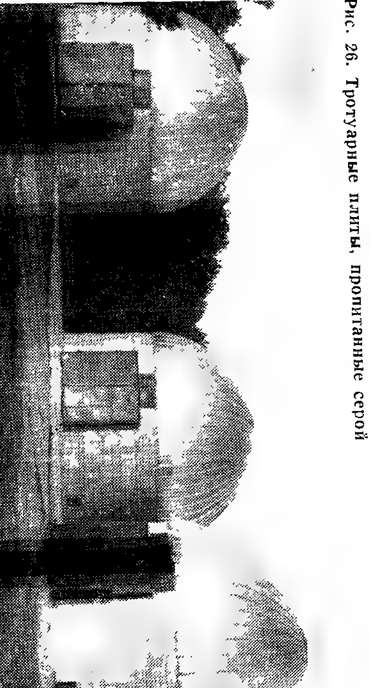


Рис. 27. Сенажные башни. Стены смонтированы из блоков, пропитанных серой

были изготовлены из золобетона с расходом золы 50% по массе цемента. После пропитки опытные конструкции были смонтированы в действующую сеть орошения. Обследование показало, что после четырех лет эксплуатации опытного участка лотков в зоне с высоким засолением почв признаков коррозионного разрушения стоек и фундаментных башмаков не наблюдалось.

Зависимость глубины пропитки и прочностных характеристик тротуарных плит из тяжелого бетона от времени приведены в табл. 43.

Таблица 43. **Влияние времени на глубину пропитки и прочностные характеристики тротуарных плит размером 500×500×50 мм (по данным В. П. Манзия [94])**

№ образца	Масса до сушки, кг	Масса после 24 ч сушки, кг	Время пропитки, час	Глубина пропитки, мм	Массопоглощение серы, %	Прочность при изгибе, МПа
1 (контрольный)	28,5	27	—	—	—	4,7
2	28,85	27,2	2	11,4	2,9	7,6
3	28,7	27,8	4	13,5	3,5	7,5
4	28	26,5	6	17	5,2	9,3
5	28,85	27,05	6	17	5,4	9,5
6	27,4	26,45	8	18,5	5,4	9,7
7	28	27	8	19	5,8	10

Экономическая эффективность внедрения конструкций из золобетона, пропитанного серой, составляет около 39 руб/м³, а тротуарных плит, пропитанных серой, — около 31 руб/м³.

В ИСМиС ГрузССР также выполнен значительный объем исследований и изготовлена опытно-промышленная установка для пропитки расплавленной серой железобетонных виноградных стоек и решеток для животноводческих комплексов. Характерной особенностью разработанного технологического процесса является отсутствие сушки бетона как самостоятельной операции. Виноградные стойки или решетки естественной влажности загружают в емкость с расплавленной серой, имеющей температуру 175—180°С, и выдерживают при этой температуре около 1 ч. За это время, учитывая малое сечение этих изделий, происходит практически полное испарение свободной воды, после чего температуру серы снижают до 130°С, при которой осуществляется пропитка серой.

Результаты испытаний показали, что при малых сечениях бетонных и деревянных изделий совмещение операций сушки и пропитки позволяет получить бетон с пределом прочности на сжатие до 70 МПа. Серийный выпуск виноградных стоек, пропитанных серой, организован (1984 г.) на двух заводах, уже выпущено более 500 тыс. таких стоек.

6.5. Перспективы развития и применения серных бетонов с использованием полимерной серы

Выполненные исследования показали, что потенциальные возможности серы как материала для получения полимерсерных бетонов, бетонов, пропитанных серой, и других пористых материалов далеко не исчерпаны.

Полимерная сера, молекулы которой образуют длинные спирали, содержащие 10^4—10^5 атомов серы и имеющие молекулярную массу от 18 до 73 тыс., обладает рядом положительных свойств.

Физико-механические свойства полимерной серы значительно отличаются от обычной ромбической и призматической. Такая сера нерастворима в органических растворителях, имеет более высокие прочностные характеристики, лучшую адгезию к минеральным наполнителям и бетону при его пропитке. При твердении полимерсерных бетонов и в поровой структуре цементного бетона в такой сере практически не возникает внутренних напряжений.

По данным Анохина В. В., полимерная сера является аморфно-кристаллическим полимером и подобно каучуку ее можно вулканизировать мышьяком, фосфором и др. [3].

При 122°С сера полностью расплавляется и основная масса жидкой серы состоит из модификации S_β с вязкостью (11—12 Па·с. С повышением температуры до 145—155°С содержание S_β уменьшается, а S_λ возрастает и вязкость уменьшается до (6,5—7) Па·с. При 155°С происходит разрыв колец, и сера начинает перестраиваться в полимерные цепи модификации S_μ. Повышение температуры до 190°С приводит к полной перестройке в модификацию S_μ и резкому увеличению вязкости, которая при этом достигает $(12—55)\,10^{-7}$ мкм. Нагрев выше 210°С приводит к уменьшению длины полимерных цепей и увеличению их подвижности и при 400°С сера вновь становится жидкотекучей, имея вязкость около 16 Па·с (см. рис. 18).

Твердую полимерную серу можно получить, если расплавленную серу с температурой 190—200°С, при которой практически вся сера перешла в полимерное состояние, резко охладить. Однако полимерная сера — термодинамически неустойчивый материал, при нормальной температуре она постепенно переходит в обычную ром-

бическую серу. Таким образом, переход из мономерного в полимерное состояние в сере является фазовым, он носит флуктуационный, межфазный характер, как и в кристаллических полимерах. Процесс полимеризации серы протекает по радикальному механизму, доказательством чего служат парамагнитные свойства расплавов такой серы, свидетельствующие о большой концентрации неспаренных электронов [3].

Для стабилизации полимерной серы в твердом состоянии используют различные стабилизаторы структуры. Например, фирма «Стауффер Кэмикэл Компани» (США) применяет для этих целей галогены, терпентин, сосновое масло, сосновый деготь и др.

Во ВНИПИсера сравнительно недавно разработан способ получения полимерной серы, который заключается в том, что расплавленную серу, содержащую 3—4% фосфора, нагревают до 190—200°С, а затем резко охлаждают в холодной воде. В полученном продукте содержится до 90% полимерной серы. По данным ВНИПИсеры стабилизированная фосфором полимерная сера может использоваться в качестве высокоэффективного вяжущего полимерсерных бетонов, покрытий и заливочных композиций, а наполненная асбестом или стекловолокном как электроизоляционный и конструкционный материал.

Во Львовском филиале НИИСМИ совместно с НИИЖБом разработаны основы технологии получения бетонов, пропитанных полимерной серой, которая включает следующие операции: расплав серы, содержащий 3—4% по массе фосфора, нагревают до 150—155°С и интенсивно перемешивают. Затем в расплав погружают высушенные до постоянной массы бетонные изделия. После пропитки в течение 3 ч излишек серы сливается из пропиточной камеры и температуру в камере поднимают до 190—200°С. При этой температуре изделия выдерживают в течение 1 ч, а затем охлаждают в проточной воде.

Результаты испытаний показали, что образцы, пропитанные стабилизированной полимерной серой, во всех случаях имели показатели прочности, истираемости и стойкости в толуоле выше, чем у образцов, пропитанных обычной серой. Эти интересные данные подтверждают необходимость ускоренного выполнения комплексных исследований и опытно-промышленной проверки бетонов

на полимерсерном вяжущем и цементных бетонов, пропитанных полимерной серой.

Использование полимерной серы позволит получить новые, весьма эффективные материалы, которые во многих случаях не будут уступать полимербетонам и бетонополимерам на основе синтетических смол и найдут достаточно широкое применение не только в строительной практике, но и во многих других отраслях промышленности.

Глава 7. ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫЕ БЕТОНЫ

7.1. Предпосылки применения жидкого стекла в строительстве

Водорастворимые силикаты натрия и калия использовались в виде клея еще в начале XX в. Однако в отечественной промышленности бетоны на основе жидкого стекла получили распространение только в 30-х годах после фундаментальных исследований, выполненных как в Советском Союзе, так и за рубежом [25, 119, 120, 131]. Например, фирма «Хехст» (ФРГ) разработала плотные, водо- и кислотостойкие мастики и замазки на основе щелочных силикатов и полимерных добавок. В некоторых случаях в качестве вяжущего применяют порошкообразные силикаты натрия и калия. Для растворения силикатов используют воду или водные растворы эфиров (бутирата, бензоната, поливинилацетата и др.). Инициаторами твердения служат циамиды двухвалентных металлов — цинка, свинца и др. Некоторые виды таких мастик умеренно стойки в щелочах.

По данным [158], применение алкил-эфиров жирных кислот в качестве полимерной добавки позволяет получить полимерсиликатные мастики, непроницаемые для различных кислот. Аналогичные мастики получены в США, Франции и других странах.

Известно, что бетоны на основе жидкого стекла, обладая рядом положительных свойств, имеют высокую пористость (до 18—20%), низкую прочность и недостаточную водостойкость. Поэтому они не могут быть использованы как кислотостойкие материалы для несущих конструкций.

Такими кислотоупорными материалами являются по-

лимерсиликатные бетоны на основе натриевого жидкого стекла и полимерных добавок [8, 11, 19, 21].

Полимерные материалы, применяемые для модификации кислотостойких бетонов на жидком стекле, могут быть разными как по природе, так и по механизму их воздействия на составляющие кислотостойкого бетона, в том числе: уплотняющие или диспергирующие (фурановые, фенольные и другие смолы), водосвязующие (соединения с группами NCO и др.), снижающие усадку (олигоэфиры), замедляющие твердение (сульфанол, кремнийорганические жидкости) и кольматирующие (канифоль, сера и др.).

Для получения комплексного эффекта модифицирующие добавки могут вводиться самостоятельно или в различном сочетании. В результате выполненных исследований удалось значительно улучшить физико-механические свойства и водостойкость кислотостойких бетонов. Практически непроницаемые для кислот полимерсиликатные бетоны используются в настоящее время для несущих армированных конструкций.

В последнее время ведутся существенно важные исследования, связанные с изменением механизма отверждения жидкостекольного вяжущего. Основой этих работ является то, что щелочь, находящаяся в системе, не нейтрализуется с образованием рыхлых продуктов, а вступает в химическую реакцию с термодинамически неустойчивым компонентом — тетрагидросиликатом. Твердение полимерсиликатного бетона по такому принципу обусловливает термодинамическую устойчивость связующего, повышение прочности (в 2—3 раза), водо- и щелочестойкости бетона. При стехиометрическом соотношении жидкого стекла и активного наполнения бетон становится кислото-, водо- и щелочепроницаемым.

7.2. Механизм уплотнения и составы полимерсиликатных бетонов

В работах [25, 131] достаточно подробно анализируется механизм уплотнения бетонов на основе жидкого стекла. При этом под уплотнением понимается способность силикатного материала после добавки полимера препятствовать проникновению через них растворов кислот, а механизм уплотнения рассматривается исходя из современных представлений о твердении силикатных систем на основе растворимых щелочных силикатов [21, 25, 131].

Жидкостекольные композиции, как известно, являются гетерогенными системами и до, и после отверждения, причем малоустойчивыми. Обладая большим запасом свободной поверхностной энергии, силикатные системы самопроизвольно отдают часть свободной энергии, совершая работу по сжатию системы. При этом уменьшается суммарная поверхность дисперсной фазы, и система переходит в более устойчивую форму. Как известно, наиболее устойчива система с выпавшим осадком дисперсной фазы. Процессу выпадания осадка предшествует процесс образования геля и агрегации.

С энергетической точки зрения самопроизвольный процесс агрегации коллоидных систем выгоден, так как устанавливается равновесие за счет запаса энергии свободной поверхности. При этом система сжимается, выдавливая растворитель, являющийся носителем большого запаса поверхностной энергии. Процессы, связанные с обжатием и выдавливанием растворителя, приводят к образованию микро- и макродефектов в твердеющих силикатных системах. Отсюда разрыхленность и пористость структуры.

Для уменьшения количества дефектов в структуре искусственного силикатного камня необходимо по возможности ограничить процесс синерезиса, гидрофобизировать систему, закрыть сквозные поры и связать излишки воды. Введение фурановых, фенольных и других полимеров способствует диспергированию жидкого стекла, крупные структурные элементы размером $(20—30)\times\times10^{-7}$ мкм дробятся на более мелкие, не превышающие $3\cdot10^{-7}$ мкм. Такая структура сохраняется и после отверждения, причем эффект диспергирования проявляется не только в том, что исчезают крупные структурные элементы и сопутствующие им крупные поры, но и в существенном снижении внутренних напряжений в системе.

В полимерсиликатных системах процесс твердения качественно не отличается от процесса твердения силикатных систем без добавок полимеров: гель → агрегация дисперсной фазы → уплотнение геля с возможной перекристаллизацией SiO_2. Однако количественная характеристика отдельных этапов процесса превращения силикагеля, очевидно, будет значительно изменяться, если в силикатную систему вводить фуриловый спирт или

фурфурол. Эти добавки практически не меняют скорости образования геля в полимерсиликатной системе. Полимерные добавки, обволакивая частицы геля, препятствуют их сближению — агрегации. Такое явление в коллоидной химии называют «защитным действием» гидрозолей.

Так как полимерная добавка препятствует сближению частиц геля, то сжатие системы, а следовательно, и выделение воды из геля ограничивается, и усадка композиции значительно уменьшается. Обычно полимерная добавка вводится в количестве 3—5% по массе жидкого стекла, и этого количества не хватает на полное обволакивание частиц геля. Следовательно, процесс агрегации происходит, но не столь активно.

Обволакивание частиц кремнегеля полимерными добавками происходит сорбционно, т. е. фуриловый спирт и фурфурол имеют концевые полярные группы OH и CHO соответственно, которыми они ориентируются в сторону кремнегеля. Радикалы этих полимерных добавок, обладающие гидрофобными свойствами, ориентируются наружу. Такая ориентация полимерных добавок вызывает эффект гидрофобизации системы и увеличивает плотность композиции.

Важным свойством фурилового спирта, фурфурола и других органических соединений с активными радикалами является их способность отверждаться кислотами. Поэтому при действии растворов кислот добавки полимеризуются, что приводит к дополнительному уплотнению системы.

Таким образом, механизм уплотнения полимерсиликатных бетонов при введении фурилового спирта или фурфурола можно рассматривать как результат нескольких процессов: диспергирования жидкого стекла, защитного действия кремнегеля от чрезмерного обжатия, гидрофобизации и полимеризации (поликонденсации) добавок под воздействием растворов кислот.

Описанный механизм уплотнения полимерсиликатов не раскрывает многих физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз. Однако даже такое упрощенное объяснение позволяет ответить на вопрос, каким образом добавки в количестве 3—5% по массе жидкого стекла обеспечивают практическую непроницаемость полимерсиликатных бетонов для растворов кислот. Максимальная проницаемость за длительное

время составляет 3—5 мм в зависимости от концентрации кислот. При этом чем выше концентрация кислоты, тем меньше глубина проницаемости.

Полимерсиликатные бетоны состоят из вяжущего, отвердителя, полимерной добавки, наполнителя и заполнителя. В качестве вяжущего применяют водорастворимое натриевое или калиевое стекло плотностью 1,38—1,4. Отвердителем в большинстве случаев является технический кремнефтористый натрий.

Наполнителями и заполнителями служат природные или искусственные материалы с кислотостойкостью не ниже 90%, в частности диабазы, базальты, граниты, андезиты, кислые шлаки, аглопорит и др. Полимерсиликаты в зависимости от гранулометрического состава наполнителей и заполнителей могут быть приготовлены в виде мастик, растворов или бетонов.

В качестве полимерных добавок могут быть использованы такие соединения, которые хорошо совмещаются с жидким стеклом и отверждаются кислотами — по возможности малолетучими:

Усредненный состав полимерсиликатного бетона

	в %	кг на 1 м³
Щебень крупностью 10—20 мм	44	970
Песок крупностью 1—3 мм	24	525
Мука андезитовая или диабазовая крупностью до 0,15 мм	15,4	240
Жидкое стекло плотностью 1,4 кг/дц³	13,6	300
Кремнефтористый натрий	2,5	55
Фуриловый спирт или фурфурол	3—5 по массе жидкого стекла	11

Составы полимерсиликатного бетона подбирают исходя из условий наименьшего расхода жидкого стекла, соблюдения хорошей удобоукладываемости и высокой плотности бетона. Учитывая повышенную вязкость жидкого стекла, для приготовления полимерсиликатных бетонов, как правило, применяют бетономешалки принудительного действия, Способы формования изделий и конструкций из полимерсиликатных бетонов такие же, как и для обычных цементных бетонов.

Полимерсиликатные бетоны характеризуются значительно меньшей жизнеспособностью по сравнению с портландцементными бетонами. В среднем жизнеспособность их около 45 мин. Допустимое уменьшение количества кремнефтористого натрия приводит к увеличению

жизнеспособности не более чем на 10—15 мин. Начавший схватываться полимерсиликатный бетон не пригоден для изготовления из него изделий или конструкций.

Твердение полимерсиликатных бетонов при нормальной температуре продолжается 28—30 сут. Для ускорения твердения используют сухой прогрев при 70—100°С в течение 8—10 ч.

7.3. Свойства полимерсиликатных бетонов

Свойства полимерсиликатных бетонов в значительной мере зависят от вида и количества составляющих, технологии приготовления и режима твердения. При этом критериями оценки таких бетонов служат прочность, кислотостойкость и кислотонепроницаемость. Важными свойствами полимерсиликатных бетонов являются также их адгезия к различным материалам (цементному бетону, кислотоупорному кирпичу, каменному литью и т. д.), жизнеспособность, усадка, температурные деформации и другие характеристики.

Влияние полимерных добавок на прочностные характеристики первоначально определялось на мастичных составах (табл. 44). Результаты испытаний показали, что

Таблица 44. Прочность на изгиб полимерсиликатной мастики в зависимости от вида и количества полимерной добавки

Состав мастики, %	Полимерная добавка	Прочность на изгиб, МПа, при содержании добавки, % по массе жидкого стекла			
		0	3	5	7
Молотый маршаллит 53,7; жидкое стекло 40.2 Кремнефтористый натрий 6,1	Фурфурол	26	31,5	27	28
	Фуриловый спирт	26	24	25	25

прочность на сжатие и изгиб составов с добавкой фурфурола выше прочности аналогичных составов с добавками фурилового спирта. При этом более высокие прочностные характеристики мастик были получены для составов с 3% добавки фурфурола или фурилового спирта по массе жидкого стекла (табл. 45).

Влияние добавок на более сложную композиционную систему полимерсиликатных бетонов проявляется в меньшей степени, и при введении 3% фурфурола прочность полимерсиликатного бетона практически не отличается от прочности контрольных образцов без добавок, а добавки фурилового спирта даже приводят к некоторому снижению прочности (см. табл. 45).

Таблица 45. Прочность на сжатие полимерсиликатного бетона в зависимости от количества и вида полимерной добавки

Полимерная добавка	Прочность на сжатие, МПа, при содержании добавки, % по массе жидкого стекла				
	0	3	5	7	10
Фурфурол	36	36	27	27	29
Фуриловый спирт	36	31,5	25	27	18

Хорошие результаты были получены при введении в композиции на основе растворимых силикатов комплексных добавок, состоящих из фурилового спирта и полиэфирной смолы типа ПН-1. Под влиянием щелочи, содержащейся в силикате, происходит разложение полиэфиров, при этом нейтрализуются образующиеся из полиэфира малеиновая и фталевая кислоты [119, 120]. В результате реакции между щелочью и образовавшимися кислотами выделяется малеинат и фталат натрия, которые практически нерастворимы в воде. Следовательно, при введении в жидкостекольные системы полиэфирной смолы реакция образования геля не может быть обратимой, к тому же малеинат натрия в определенных условиях способен к полимеризации за счет наличия в нем ненасыщенных двойных связей. Учитывая, что полиэфирная смола ПН-1 плохо растворяется в жидком стекле, ее перед введением в вяжущее растворяли в фуриловом спирте или кубовых остатках фурилового спирта. При таком способе введения совместимость полиэфирной смолы с жидким стеклом была вполне удовлетворительная.

Необходимо отметить, что кислота, образовавшаяся в процессе омыления полиэфира, не только нейтрализует щелочь, но и выполняет функцию катализатора при отверждении фурилового спирта. Диэтиленгликоль, образующийся в процессе омыления полиэфира, способствует стабилизации, диспергации и уплотнению полимерсиликатных бетонов.

В результате исследований, выполненных в НИИЖБе совместно со Среднеазиатским научно-исследовательским институтом ирригации (САНИИРИ) разработаны составы полимерсиликатных бетонов с комплексной добавкой (состав *3*, табл. 46), у которых не только прочностные характеристики, но и стойкость в воде и растворах солей значительно выше по сравнению с образцами без добавок и добавками фурилового спирта (табл. 47).

Таблица 46. Составы мелкозернистых бетонов на основе жидкого стекла (ч. по массе)

Компонент	*1*	*2*	*3*
Жидкое стекло натриевое плотностью 1,4 г/см³	100	100	100
Кремнефтористый натрий	15	15	15
Кубовые остатки фурилового спирта	—	5	5
Полиэфирная смола ПН-1	—	—	5
Кварцевый песок	350	350	350
Молотый кварцевый песок с удельной поверхностью 2000—2500 см²/г	225	225	225

Таблица 47. Свойства полимерсиликатных бетонов

Показатель	Состав по табл. 46		
	1	*2*	*3*
Прочность на сжатие, МПа	36—40	42—48	45—50
То же, на изгиб	12 13	14—16	16—19
Модуль упругости, МПа·10²	250	268	284
Коэффициент стойкости $K_{ст}$ после 180 сут выдерживания:			
в водопроводной воде	0.6	0,74	0,82
в минерализованной »	0,45	0,76	0,87

Адгезионные свойства связующего в значительной степени определяют не только прочностные характеристики композиционных материалов, но и возможность их совместной работы с цементным бетоном или другими материалами.

В первую очередь проверялась адгезия полимерсиликатных бетонов к цементному бетону и полимербетону на фурановых смолах. Для этого формовали полувосьмерки из цементного бетона или полимербетона, после

твердения к ним приформовывали полувосьмерки из полимерсиликатного бетона. Испытания на отрыв проводили через 7, 14 и 30 сут. Результаты испытаний показали, что адгезия полимерсиликатного бетона к цементному бетону в возрасте 14 сут достигает максимума и лежит в пределах 2,5—3 МПа.

Полимерсиликатный бетон практически не имеет адгезии к полимербетону на фурановых смолах. Образцы разрушались при подготовке их к испытанию. В то же время полимерсиликатные композиции имеют хорошую адгезию к кислотоупорному кирпичу, каменному литью, шлакоситаллам и т. п.

7.4. Химическая стойкость полимерсиликатных бетонов

Предпосылками надежной работы конструкций из полимерсиликатных бетонов, особенно наливных сооружений, являются их плотность и химическая стойкость.

Испытания на водонепроницаемость показали, что образцы из полимерсиликатного бетона выдерживают давление 0,6 МПа в течение 8 ч, в то время как силикатные бетоны без полимерных добавок оказались проницаемыми после 3—3,5 ч испытания при давлении в 0,1 МПа.

Водонепроницаемость полимерсиликатных бетонов при обычном давлении исследовалась по специально разработанной методике, основанной на измерении омического сопротивления слоя материала между проводниками, уложенными на различной глубине, и по мере проникания к ним жидкости.

Кривые изменения омического сопротивления полимерсиликатных бетонов подтверждают, что процесс проницаемости в первом приближении можно принять за диффузионный. Образцы из полимерсиликатного бетона толщиной 25 мм насыщались за 9 сут. Образцы из силикатного бетона без полимерных добавок при той же толщине оказались проницаемыми через 10 ч, что подтверждает наличие открытых пор в таком материале.

Кислотопоглощение полимерсиликатных бетонов определялось методом погружения образцов в растворы соответствующих кислот с последующим периодическим взвешиванием. Испытания показали (рис. 28), что поглощение имеет экспоненциальную закономерность. С уменьшением концентрации растворов кислот поглощение воз-

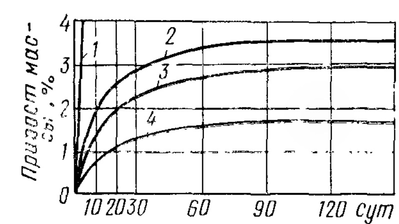


Рис. 28. Характерные кривые приращения массы образцов во времени
1 — в воде; *2, 3, 4* — в 10%-, 20%- и 30%-ном растворе серной кислоты соответственно

растает и увеличивается глубина проникновения раствора по контуру образцов.

При хранении в течение 60 сут в 2%-ной серной кислоте глубина проникновения составила 15 мм, а в 30%-ной глубина проникновения в те же сроки составила 4,5—5 мм. Эти данные подтверждаются и испытанием армированных образцов. При концентрации серной кислоты выше 2% и толщине защитного слоя 10 мм арматура не имела признаков коррозии после 7 мес хранения в таких растворах.

Таким образом, полимерсиликатные бетоны, обладая малой проницаемостью для растворов кислот, должны иметь более высокую стойкость в кислых средах.

Исследования химической стойкостью полимерсиликатных бетонов в растворах различных кислот подтвердили (табл. 48), что они обладают более высокой химической стойкостью по сравнению с силикатными бетонами без полимерных добавок. При этом полимерсиликаты более стойки в серной и соляной кислотах и менее стойки в азотной кислоте.

В щелочах полимерсиликатные бетоны разрушаются, как и составы на жидком стекле без полимерных добавок. Для них так же, как и для цементных бетонов, подтверждается закономерность: если основное вяжущее не стойко в какой-либо среде, то любые, даже весьма стойкие добавки практически не улучшают стойкость композиции к этим средам.

Полимерсиликатные бетоны из-за высокой вязкости жидкого стекла характеризуются малой подвижностью, что создает определенные трудности при формовании конструкций, особенно тонкостенных и густоармированных. Поэтому необходимо было подобрать достаточно эффективные пластифицирующие добавки, способные существенно улучшить удобоукладываемость полимерсиликатных смесей.

В качестве поверхностно-активных пластифицирую-

Таблица 48. Химическая стойкость силикатных бетонов в растворах кислот

Бетон	Испытание	Время испытания, сут	Отношение прочности после выдерживания к начальной прочности								
			на воздухе	в воде	в серной кислоте концентрации, %					в 10%-ной соляной кислоте	в 10%-ной азотной кислоте
					0,2	2	5	10	30		
С добавкой 3% фурилового спирта	Сжатие	90	1	0,87	1,04	1,07	—	0,8	0,84	0,84	0,75
		180	1	0,71	—	—	—	0,85	0,73	0,77	0,73
	Изгиб	30	1	0,72	—	0,73	0,76	0,81	0,83	—	—
		60	1	0,71	—	0,77	0,75	0,82	0,87	—	—
		90	1	0,76	0,8	0,82	—	—	—	—	—
Без добавки	Изгиб	30	1	0,72	—	—	0,74	—	0,81	—	—
		90	1	0,69	—	0,69	—	—	—	—	—

5 Зак. 251

щих добавок первоначально были опробованы нефтяные сульфокислоты (контакт Петрова), неионогенные ПАВ типа ОП-7 и ОП-10, суперпластификатор С-3 и пластификатор ВС на основе меламиноформальдегидной смолы.

Изменение вязкости жидкого стекла при введении пластификаторов определяли на капиллярном стеклянном вискозиметре ВПЖ-4, а полимерсиликатных смесей — по осадке конуса и расплыву. Численное значение расплыва определялось как отношение площади нижнего основания бетонной массы после встряхивания к площади нижнего основания усеченного конуса (табл. 49).

Таблица 49. Изменение удобоукладываемости полимерсиликатной смеси в зависимости от вида пластифицирующей добавки

Добавка	Количество добавки, % по массе жидкого стекла	Вязкость жидкого стекла, с	Осадка конуса, см	Диаметр расплыва, см	Степень расплыва
Без добавки	—	28	0,5	19	3,6
Контакт Петрова	1	20	1,6	24	5,8
	5	18	6,5	29	8,4
Пластификатор:					
ВС	1	22	1	24	5,8
	5	20	3,3	27	7,3
С-3	1	25	1,4	24	5,8
	5	24	2,5	25,6	6,1
К	1	22	1	23	5,3
	5	24	1,1	24	5,8

Исследования показали, что пластифицирующие добавки снижают вязкость ненаполненного жидкого стекла незначительно, в то время как подвижность бетонной смеси существенно увеличивается при введении ряда добавок. Наибольший эффект увеличения подвижности бетонной смеси наблюдается при введении нейтрализованного контакта Петрова, а также суперпластификаторов ВС и С-3.

Выполненные исследования позволили предположить, что в составах на жидком стекле механизм действия пластифицирующих добавок связан с адсорбцией ПАВ как на межфазной поверхности структурных элементов вяжущего, так и на поверхности наполнителя.

В результате исследований жизнеспособности полимерсиликатных смесей, прочностных характеристик и химической стойкости полимерсиликатных бетонов (табл. 50) были установлены характерные особенности влияния

Таблица 50. Влияние пластифицирующих добавок на свойства полимерсиликатных бетонов

Свойства	Без пластификатора	Пластификатор — контакт Петрова 5%
Жизнеспособность смеси, мин	50/70*	110/160*
Предел прочности, МПа:		
при сжатии	25	27,8
» изгибе	3,6	6.8
Стойкость в воде $K_{ст}$	0.4	0.72
Стойкость в растворе серной кислоты $K_{ст}$	0,85	1

* До черты указано начало схватывания, после черты — конец.

ПАВ на эти свойства. Введение ПАВ в полимерсиликатный бетон существенно увеличивает подвижность и удобоукладываемость смеси и одновременно (практически в 2 раза) увеличивает ее жизнеспособность. Пластифицирующие добавки не снижают прочностных характеристик и стойкости полимерсиликатного бетона при воздействии воды и растворов кислот.

7.5. Строительные конструкции из полимерсиликатных бетонов

В номенклатуру[1] строительных изделий и конструкций из полимерсиликатного бетона включены конструкции, уже применяющиеся в строительстве — плиты пола, фундаменты под оборудование, футеровочные блоки, плиты для газоходов и др., а также изделия, намечаемые к освоению — балки, колонны, ригели, плиты перекрытий, ванны электролиза и другая баковая аппаратура.

Для изготовления конструкций из полимерсиликатных бетонов в Лениногорске построен специальный цех, принципиальная технологическая схема которого приведена на рис. 29.

Расчет и проектирование сборных конструкций из армированного полимерсиликатного бетона ведется соглас-

[1] Номенклатура разработана совместно с Гипроцветметом.

5* Зак. 251

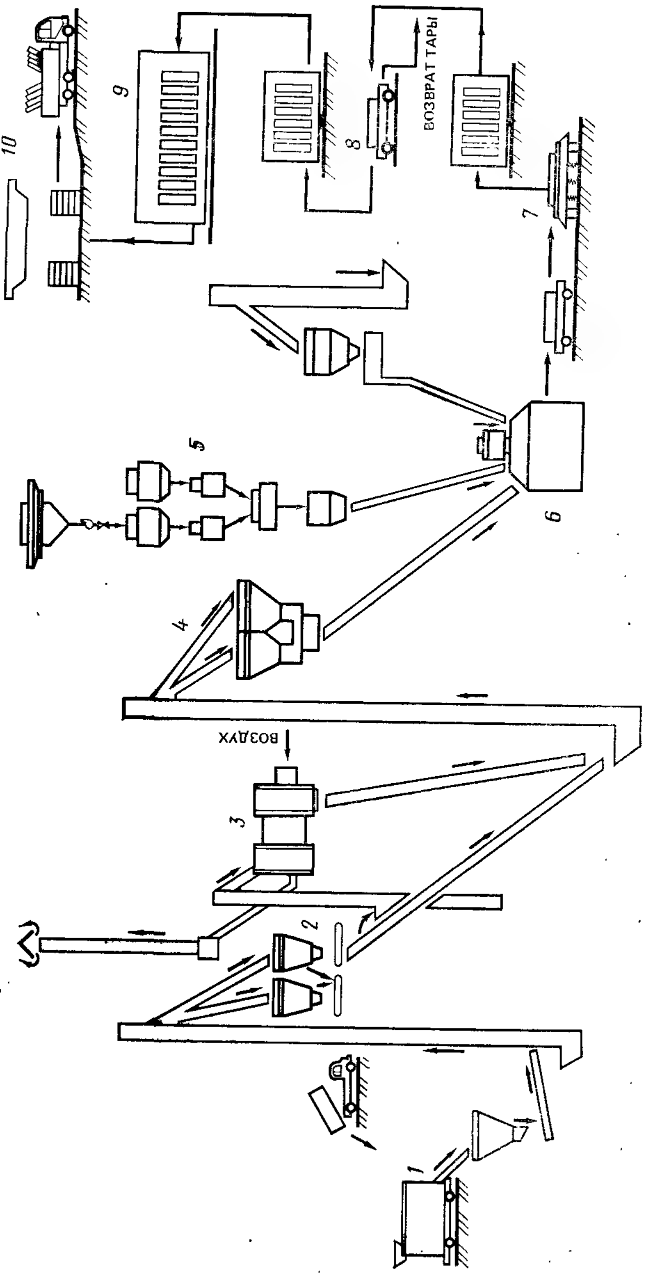


Рис. 29. Технологическая схема изготовления полимерсиликатных бетонов
1 — дробильно-сортировочная установка; *2* — бункера приема щебня; *3* — сушильный барабан; *4* — дозаторы заполнителей; *5* — дозаторы жидкого стекла; *6* — бетоносмеситель; *7* — виброплощадка; *8* — пост распалубки; *9* — камера термообработки; *10* — склад готовой продукции

по требованиям СНиП II-21-75 и «Руководства по проектированию и изготовлению сборных конструкций из кислотостойкого бетона» (М., НИИЖБ, 1980). Для конструкций из полимерсиликатного бетона предусматриваются следующие классы по прочности на сжатие: В15, В25, В30. Для несущих армированных конструкций класс бетона должен быть не менее В15.

Для испытаний были выбраны две конструкции: балки размером 200×250×3950 мм, армированные шестью продольными стержнями периодического профиля (два стержня в верхнем сечении балки и четыре стержня в нижнем) диаметром 22 мм класса А-III с хомутами из арматуры класса А-I диаметром 6 мм, и плиты размером 1300×2340 мм толщиной 80 мм, армированные арматурной сеткой из арматуры класса АIII диаметром 8 мм (рис. 30).

Для определения нарастания прочности во времени полимерсиликатного бетона одновременно с изготовлением вышеуказанных конструкций формовались образцы — кубы и призмы, которые отверждались в условиях, аналогичных условиям отверждения конструкций.

Результаты испытания контрольных образцов (табл. 51) показывают, что при отверждении в обычных темпе-

Таблица 51. Изменение прочности полимерсиликатного бетона во времени

Показатель	Продолжительность твердения при комнатной температуре, сут					Прогрев при 120° С 24 ч
	7	14	21	30	90	
Кубовая прочность, МПа	250	270	250	260	260	340
Призменная прочность, МПа	—	—	—	170	—	260
Модуль упругости, 10^3 МПа	—	—	—	24	—	26
Продольные деформации	—	—	—	120	—	80
Поперечные »	—	—	—	27	—	25
Остаточная влажность, %	6	—	—	4	2,5	1,9

ратурно-влажностных условиях класс В15 достигается к 7-суточному возрасту, однако при этом остаточная влажность составляет более 6%. При дальнейшей выдержке до 90 сут прочность практически не изменяется, а остаточная влажность уменьшается до 2,5%.

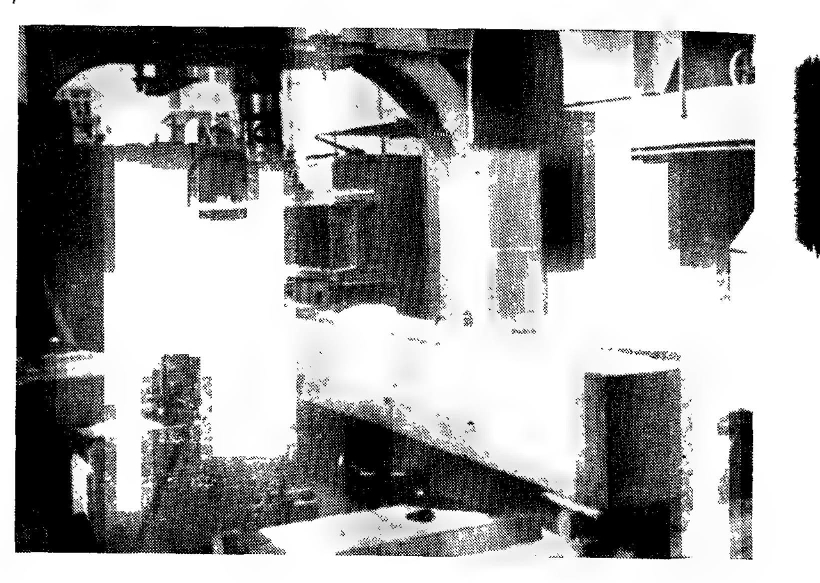


Рис. 30. Полимерсиликатные балки в процессе испытаний

Термообработка при 120°С в течение 24 ч обеспечивает получение полимерсиликатного бетона класса не ниже В25 при остаточной влажности около 2%. При этом повышается модуль упругости и снижаются продольные и поперечные деформации.

Основные характеристики термообработанных полимерсиликатных бетонов классов В15 и В25 приведены в табл. 52.

Таблица 52. Основные характеристики полимерсиликатных бетонов

Показатель	Класс бетона	
	B15	B25
Прочность, МПа:		
кубиковая	20—25	30—35
призменная	18—20	27—30
при осевом растяжении	2—2,1	3—3,1
на растяжение при изгибе	5—6	7—9
Модуль упругости при сжатии, МПа	$20 \cdot 10^3$	$(23-25) 10^3$
Коэффициент поперечных деформаций	0,21	0,23
Коэффициент температурных деформаций	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$

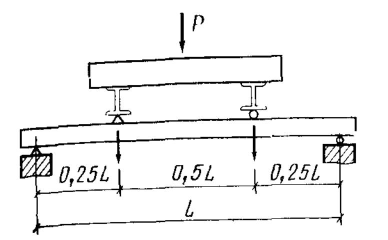


Рис. 31. Схема нагружения при испытании балок

Для оценки качества конструкций по показателям прочности, жесткости и трещиностойкости, а также проверки принятых расчетных предпосылок были проведены испытания промышленных образцов из полимерсиликатных бетонов на испытательном стенде в соответствии с расчетной схемой путем кратковременного силового воздействия.

При испытании балок передача усилий от сосредоточенной нагрузки с помощью распределительной траверсы осуществлялась в третях пролета через две опоры, одна из которых свободно перемещалась вдоль траверсы (рис. 31). При испытании контролировались нагрузка, прогибы и деформации сжатой и растянутой зоны.

Нагрузки определяли по показанию манометра насосной станции в соответствии с тарировочной таблицей. Нагружение производили гидравлическим домкратом ДГ-25. Прогибы определяли с помощью прогибомеров системы Максимова. Деформации верхнего и нижнего волокна в середине пролета производили с помощью индикаторов часового типа (цена деления 0,01 мм) на базе 500 мм. Ширина раскрытия трещин определялась с использованием трубки Брюнелля.

Предельно допустимый прогиб балки, равный 21 мм, наблюдался при нагрузке около 130 кН. Первые трещины появились при нагрузке 70 кН. Начало разрушения сжатой зоны наблюдалось при нагрузке до 100 кН. Дальнейшее увеличение нагрузки до 140 кН привело к разрушению балки по сжатой зоне.

Испытания плит проводили на той же силовой установке, на которой испытывались балки. Плиты нагружали через одну продольную и две поперечные траверсы. Усилия от домкрата передавались на плиту в четырех точках ступенями по 5 кН. В процессе нагружения производили замеры прогибов на опорах и в середине пролета.

Первые трещины в плите наблюдались при нагружении до 30 кН, при этом ширина их раскрытия была в пределах 0,4—0,5 мм. Разрушение плиты произошло при нагрузке 50 кН по сжатой зоне бетона в середине пролета. Ширина раскрытия трещин при этом составила 5 мм. После снятия нагрузки трещины закрылись до 0,15—0,2 мм.

Испытания опытно-промышленных балок и плит перекрытия этажерок вентиляторных градирен показали, что конструкции из полимерсиликатного бетона при твердении в нормальных температурно-влажностных условиях в течение 30 сут или при термообработке при 120°С в течение 24 ч набирали прочность, соответствующую классам В15 и В25.

Несущая способность балок при кратковременном нагружении двумя сосредоточенными силами была достаточна. Разрушающее усилие превышало расчетное значение на 10—15% при воздействии нагрузки, равной нормативной. Жесткость балок, оцениваемая по величине прогиба, была в допустимых пределах.

Расчеты этих конструкций, выполненные Гипроцветметом, показали, что они обеспечивают необходимую прочность и жесткость. Для повышения трещиностойкости таких конструкций их необходимо выполнять с предварительно напряженной арматурой.

7.6. Высокопрочные полимерсиликатные бетоны

Обычные полимерсиликатные бетоны наряду с преимуществами имеют и существенные недостатки как технологического (многокомпонентность, токсичность кремнефтористого натрия, невысокая термодинамическая устойчивость тетрагидросиликатов и др.), так и конструктивного характера (невысокая прочность, значительная усадка и др.).

Известно, что композиции на основе жидкого силикатного стекла (мастики, растворы, бетоны) обладают большими потенциальными возможностями для улучшения их физико-механических свойств и стойкости в агрессивных средах, особенно в воде и щелочах.

Результаты исследований, выполненных в НИИЖБе, и анализ литературных данных показывают, что механизм отверждения таких систем сопровождается нейтрализацией щелочи с образованием геля кремневой кислоты и нейтральной соли. Практическое отсутствие щелочи придает этим материалам высокую кислотостойкость. Однако такие составы из-за содержания большого количества гидроксильных групп гидросиликата характеризуются пониженной водостойкостью и щелочестойкостью. Водостойкость этих составов может также снижаться за счет растворения нейтральной соли. Термообработка композиций не создает условий, при которых могут быть существенно улучшены физико-механические свойства и химическая стойкость материала.

Качественно новым шагом в дальнейшем развитии кислотоупорных бетонов явилась разработка автоклавного кремнебетона [72]. Высокая прочность и коррозионная стойкость кремнебетона позволяет применять его в несущих армированных строительных конструкциях, эксплуатируемых в агрессивных средах. Однако широкое применение кремнебетона в строительстве сдерживается рядом существенных причин: отсутствует база промышленного производства высокомодульного (m-10) кремнеземистого стекла, значительные трудности связаны с достижением высоких температур (до 1580°С) при варке такого стекла и необходимостью использования дефицитной щелочи.

Теоретической предпосылкой получения полимерсиликатных растворов или бетонов повышенной прочности, плотности и стойкости в агрессивных средах служит образование в процессе отверждения продукта типа природного минерала «морденит», образующегося в результате реакции между тонкодисперсным наполнителем из группы перлитов или вулканических пеплов, растворенным силикатом щелочного металла и кварцевым песком.

Поскольку образование кристаллогидрата типа «морденита» происходит при повышенной температуре и избыточном давлении, то необходимо было определить оптимальные параметры уплотнения и термообработки, а также разработать оптимальный состав высокопрочных полимерсиликатных бетонов. Соотношение между тонкодисперсным перлитом, жидким стеклом, песком и щебнем подбиралось из условия возможно близкого стехи-

ометрического соотношения активных составляющих и наиболее плотной упаковки компонентов системы.

Исследования показали, что минералы типа перлита и обсидиана при размере частиц 0,01 мм и ниже могут быть химически активными компонентами бетонов на основе жидкого стекла. Активность их проявляется при повышенной температуре (150—190°С) и особенно при избыточном давлении в автоклаве.

Предполагается, что процесс отверждения в такой системе активизируется наличием большого количества полуторных оксидов, особенно Al_2O_3, и оксидов щелочных металлов. В результате отверждения в композиции не остается свободного тетрагидросиликата, так как он при повышенной температуре вступает в химическое взаимодействие со щелочью.

Отверждение смеси, по всей вероятности, происходит в три стадии с образованием промежуточных продуктов реакции. На первой стадии в результате взаимодействия кислых оксидов наполнителя и щелочи происходит перемена заряда мицеллярной жидкости, что приводит к коагуляции раствора с выделением геля кремневой кислоты. Реакция протекает при 80—100°С при наличии большого количества свободной воды в системе. Такая реакция протекает тем быстрее, чем выше дисперсность активного наполнителя. Как показали исследования, дисперсность наполнителей должна быть в пределах 5000—8000 $см^2/г$.

На второй стадии при 100—120°С, видимо, происходит химическое взаимодействие щелочи с тетрагидросиликатом с образованием низкомолекулярного ($\sim$2,8) силиката натрия. Инициируют реакцию свободная вода и Al_2O_3.

На третьей стадии гидратная вода тетрагидросиликата в результате химической реакции превращается в молекулярную, образуя кристаллогидрат. На этой стадии возможно также образование гидроксида алюминия по мере израсходования свободной щелочи.

Было установлено, что количество свободной воды в системе должно быть строго ограничено. При большем, чем требуется для образования кристаллогидрата, содержании жидкого стекла, система при 120—200°С вспучивается и разрыхляется. Недостаток жидкого стекла приводит к образованию пор и недостатку связующего для связывания наполнителей и заполнителей.

Оптимальное количество жидкого стекла обеспечивает практическое отсутствие пор в материале, так как в системе не остается летучих продуктов. А переход гидратной воды в молекулярную препятствует усадочным процессам. Сродство кристаллогидрата с заполнителем создает условия высокой адгезионной прочности в контактной зоне.

В результате автоклавной термообработки полимерсиликатной смеси на основе натриевого жидкого стекла и перлита при 170—190°С и давлении 0,9—1,3 МПа были получены полимерсиликатные бетоны с высокими прочностными характеристиками:

Прочностные характеристики перлитополимерсиликатных бетонов

Предел прочности при сжатии, МПа	100—110
То же, на растяжение при изгибе	20—25
Модуль упругости, МПа·10^3	30—35
Коэффициент стойкости в серной кислоте 30%-ной концентрации	0,9—1
Коэффициент стойкости в воде	0,8
Морозостойкость, циклы	500

Однако при оптимальном количестве жидкого стекла полимерсиликатная смесь имеет высокую жесткость (полусухая смесь) и недостаточно хорошую удобоукладываемость. Для получения необходимой плотности образцы формовали методами трамбования, вибропрессования или виброформованием с пригрузом.

Сложность формования изделий и конструкций из высокопрочного полимерсиликатного бетона и автоклавная обработка при высокой температуре сдерживают практическое применение таких бетонов.

Известно, что наиболее удобным и легко осуществимым способом улучшения удобоукладываемости бетонных смесей является введение пластифицирующих добавок. В лаборатории полимербетонов НИИЖБа были выполнены комплексные исследования по выбору эффективных пластифицирующих добавок и их влиянию на технологические и физико-механические свойства высокопрочных полимерсиликатных бетонов.

Было исследовано более десяти ПАВ различной природы. Испытания показали, что оптимальное количество ПАВ лежит в пределах 1% по массе жидкого стекла, однако некоторые пластифицирующие добавки, например катионоактивная САФА, существенно снижают прочность

полимерсиликатных бетонов, а добавка СДБ приводит к снижению коррозионной стойкости.

Введение в состав перлитосиликатного бетона пластифицирующих добавок ГКЖ-11, ОП-10 и НИС (нейтрализованная нефтяная сульфокислота) существенно увеличивает подвижность смеси и позволяет производить ее укладку и уплотнение методом обычного виброформования. При этом добавка ГКЖ-11 увеличивает прочность, водо- и кислотостойкость. Добавки ОП-10 и НИС практически не изменяют прочностных и других характеристик таких бетонов (табл. 53).

Таблица 53. Влияние ПАВ на основные характеристики перлитосиликатных бетонов

Добавка	Предел прочности, МПа		Коэффициент морозостойкости после 400 циклов	$K_{ст}$ после 360 сут	
	при сжатии	при изгибе		в воде	в 10%-ной H_2SO_4
Без добавки	97	24	0,81	0,6	0,8
САФА	56	17	—	—	—
СДБ	88	23	—	—	—
ОП-10	83	23	0,85	0,65	—
НИС	91	24,5	0,9	—	0,88
ГКЖ-11	98	28	0,9	0,73	0,88

Таким образом, новый вид химически стойкого полимерсиликатного бетона обладает высокой прочностью, кислото- и морозостойкостью и достаточной для практических целей технологичностью.

Глава 8. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ

8.1. Воздействие агрессивных сред на строительные конструкции

По своему агрегатному состоянию агрессивные среды могут быть газообразными, жидкими или твердыми, а во многих случаях и многофазными.

Агрессивное воздействие газовой среды на строительные конструкции обусловливается их природой, концентрацией и относительной влажностью воздуха. Наличие агрессивных по отношению к строительным конструкци-

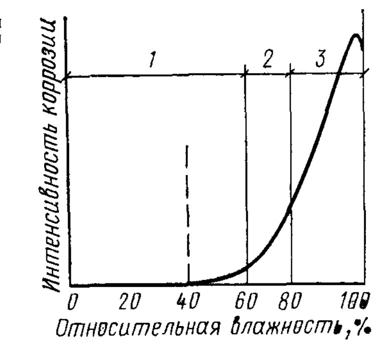


Рис. 32. Повышение агрессивности газов с увеличением их влажности

ям газовыделений характерно для многих отраслей промышленности — цветной металлургии, основной химии, коксохимии, нефтехимии, искусственного волокна и ряда других производств. Наиболее распространены и одновременно наиболее агрессивны оксиды азота, хлор и хлористый водород, фтористый водород, сернистый газ, сероводород.

Все газы, за исключением аммиака и кислорода, кислые или кислотообразующие. Образование из них кислот происходит только при наличии в воздухе или на поверхности конструкций капельно-жидкой влаги (тумана или конденсата). Поэтому усиливающим фактором коррозионных процессов, возникающих в поверхностных слоях строительных конструкций, является повышенная влажность воздуха [27].

При этом довольно отчетливо различают три степени влагонасыщения в зависимости от «порога увлажнения»: зона сухих газов (*1*) при влажности воздуха до 60%; порог увлажнения (*2*) при влажности воздуха 60—75%; зона влажных газов (*3*) при влажности выше 75% (рис. 32).

Первой степени насыщения свойственно сравнительно низкое влагосодержание воздуха — до 60% относительной влажности, при котором кислые газы практически не действуют разрушающе на цементные бетоны, а в некоторых случаях даже уплотняют их. Известно, например, уплотняющее и упрочняющее действие на цементный бетон углекислого газа, или так называемая карбонизация. Еще более благоприятное воздействие на цементный бетон оказывает газообразный четырехфтористый кремний.

Вторая степень повышенного влагонасыщения (60—75%) считается уже агрессивной, а третья степень отно-

сится к наиболее агрессивной — интервал влагосодержания 75—95%.

Критический порог влагонасыщения снижается на 10—12% при наличии в воздухе гигроскопической пыли. Адсорбируя влагу из воздуха и осаждаясь на поверхности конструкций, такая пыль создает у поверхности зону повышенной влажности. Этот процесс особенно характерен, например, для цехов по производству магния при наличии карналлитовой пыли. В помещении с 40—50% относительной влажности стены и потолки могут быть мокрыми.

Аналогичное местное увлажнение характерно при действии паров хлористого водорода на бетон или штукатурку. Образующийся при этом на поверхности гигроскопический хлористый кальций жадно поглощает влагу из воздуха.

Действие газа на пористые строительные материалы (бетон, кирпич, древесину и т. д.) отмечается не только на поверхности. По имеющимся данным, в бетон невысокой плотности может газ проникать на глубину 10 см, а в плотный бетон — до 1—2 см.

Агрессивные свойства воды определяет степень ее минерализации, а также кислотности или щелочности. Обычно вода рек и озер имеет слабощелочную реакцию. Общее содержание солей в речных водах, как правило, не превышает 300—500 мл/л. Грунтовые и подземные воды содержат минеральные соли и другие примеси. Морская вода может содержать до 3500 мл/л солей, из них: хлористого натрия 78%, хлористого магния 11, сернокислых магния, калия и кальция соответственно 4,7; 3,6 и 2,5%.

Промышленные стоки могут содержать самые различные примеси, в том числе растворы солей, кислот и щелочей.

Следует отметить, что и совершенно чистая, неминерализованная вода может быть агрессивной в отношении ряда строительных материалов, вызывая выщелачивание извести и других растворимых компонентов из цементных бетонов или бензолсульфокислоты из полимербетонов ФАМ. Кроме того, попадая в микропоры материала вода вызывает адсорбционное понижение прочности.

Кислоты — наиболее агрессивны по отношению ко многим строительным материалам (цементные бетоны, силикатный кирпич, осадочные горные породы — известняки, доломит и т. д.). Керамические материалы и бетоны на жидком стекле стойки в кислотах, но относительно быстро разрушаются щелочами.

Агрессивность кислот определяется их природой, концентрацией, pH водных растворов, наличием окислительных свойств и температурой среды. Разрушительное действие кислот и кислых газов обусловливается также растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с металлами или бетонами.

Минеральные кислоты в большинстве случаев обладают большей коррозионной активностью, чем органические. Из органических кислот наиболее агрессивны уксусная, молочная и масляная кислоты. Особенно сильные разрушения наблюдаются при переменном воздействии смесей различных кислот, что характерно для цветной металлургии (табл. 54).

Наибольшее разрушающее действие на многие металлические конструкции, бетоны и органические материалы оказывают окислители. Не разрушаются при действии окислительных сред только силикаты.

Фторсодержащие кислоты, наоборот, разрушают силикатные материалы. В этих кислотах не разрушаются графитовые материалы и полимербетоны на основе фурановых смол с графитовыми наполнителями и заполнителями.

Окисление может происходить не только на воздухе, но и в кислой, нейтральной или щелочной среде, содержащей кроме кислорода и другие окислители (табл. 55).

Практически из газообразных окислителей наиболее распространен кислород, постоянно находящийся в воздухе. Хлор, содержащийся в воздухе некоторых промышленных предприятий, обладает значительно большей окислительной способностью, чем кислород, однако распространение его в природе и допустимые концентрации в воздухе промышленных предприятий в сотни тысяч раз меньше, чем кислорода.

Из жидких окислителей наибольшее значение и распространение имеют азотная и концентрированная (более 70%) серная кислоты, перекись водорода и щелочные гипохлориды, которые характерны легкостью отделения атомарного кислорода.

Концентрированные растворы щелочей, особенно при повышенных температурах, разрушающе действуют на многие металлы, каменные материалы и бетоны.

Таблица 54. Условия эксплуатации наиболее характерных аппаратов в сильноагрессивных средах промышленности цветных металлов

Цех	Аппаратура	Состав среды в аппарате, г/л	Температура среды в аппарате, °С	Состав внешней среды, мл/м³	Температура внешней среды, °С	Относительная влажность внешней среды, в %
Цинковое производство						
Электролизный	Ванна для электролиза цинка	H_2SO_4 — 150—240; Zn — 35—160; Cl — 100—300	60	Аэрозоль H_2SO_4, HCl; пыль, содержащая Zn	18	≤75
Выщелачивательный	Сгуститель	H_2SO_4 — 0,5—80; Zn — 40—140; Cu — 0,1—2; Fe — 2—2,5; Cl — до 0,5; F — до 0,1; Mn — до 10	80—85; 50—60*	Cl_2 — 0,0001; A_3H_3 — 0,0005; аэрозоль H_2SO_4; атмосферные осадки	18; от —20 до +36*	≤75
То же	Пачук	H_2SO_4 2—50; Cu 0,1—2; Fe 5—25; Zn 40—140	85—95; 60—70*	Cl_2 — 0,0001; A_3H_3 — 0,0005; аэрозоль H_2SO_4; возможны проливы; атмосферные осадки	18; от —20 до +30*	≤75
»	Бак-мешалка с плоским или конусным днищем*	H_2SO_4 — 2—200; Zn — —40—140; Cu — 1—2; Fe — 2—25 F — до 0,1; Cl_2 — до 0,5; Mn — до 10	85—95; 50—60*	Cl_2 — 0,0001; A_3H_3 — 0,0005; аэрозоль H_2SO_4; возможны проливы; атмосферные осадки	18; —20 до 36*	≤75
»	Бак-мешалка со сферическим днищем	H_2SO_4 — 160—175; Zn — 115; Cu — 1,3; Cd — 1,15; Fe — 14,5; As — 0,55; Sb — 0,08	90—95; 50—70*	Cl_2 — 0,0001; A_3H_3 — 0,0005; аэрозоль H_2SO_4; возможные проливы; атмосферные осадки	18; от —20 до 36	≤75
»	Форбашня, промывная и увлажнительная башни	F — 50—150; Fe — 20— —150; H_2SO_4 — 30—75 (в орошающей кислоте)	≤70*	Zn, Fe, Cl; Туман H_2SO_4 (0,05%); пары 0,2	от —20 до 30	≤60
Медное производство						
Сернокислотный	Реактор, промывная башня	H_2SO_4 — 30—75 (в орошаемой кислоте); As≤7; F — 2 — 15	≤70*	Туман H_2SO_4 (0,05%); пары 0,2	от —20 до 30	≤60
	Сборник к форбашне, сборник к промывным башням	H_2SO_4 — 30—75; As≤7; F — 2—15	≤70	SO_2 — 0,003; аэрозоль H_2SO_4;	18	≤75
	Отстойник	H_2SO_4 — 30—75; As≤7; F — 2 — 15;	≤70	Аэрозоль H_2SO_4; SO_2	18	≤75
Электролизный	Ванны для электролиза меди	H_2SO_4 — 115—140; Cu — 40—456; Ni — —11—27	≤80	Аэрозоль H_2SO_4; пыль содержащая $CuSO_4$	18	≤75

* Данные относятся к аппаратам, находящимся вне здания.

** Для бак-мешалки с конусным днищем содержание Cu — 40—140; Zn — 2—25; Fe — 1—2.

Таблица 55. Основные окислители

Среда	Окислители
Газы и пары (при слабокислой или нейтральной реакции в водном растворе)	Галогены: хлор Cl_2, пары брома Br_2 и йода J_2, кислород O_2; O_3 и азот N_2 (в составе воздуха)
Сильнокислая	Кислоты: азотная HNO_3, хромовая $H_2Cr_2O_4$, серная (концентрация более 70%) H_2SO_4, надсерная $H_2S_8O_8$
Слабокислая	Азотистая кислота HNO_2 Хлорноватистая кислота HOCl Бихроматы $H_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$; KCl_2O_7 Персульфаты $K_2S_8O_8$ Перекись водорода H_2O_2
Щелочная	Гипохлориты: натрия NOCl, калия KOCl, кальция CaOCl

Различные соли действуют на металлы, бетоны, керамику и полимерные материалы менее агрессивно, чем кислоты или щелочи. Разрушающее действие растворов солей во многих случаях определяется их способностью взаимодействовать с водой с образованием водородных (кислых) или гидроксидных (щелочных) ионов, при этом разрушение материала происходит так же, как и при действии кислот или щелочей.

Агрессивны по отношению к цементным бетонам и другим строительным материалам многие органические продукты мясо-молочной, консервной, винодельческой и других отраслей пищевой промышленности. Например, растворы сахара, фруктовые соки, патоки при взаимодействии с известью цементного камня образуют растворимые сахараты кальция. Растительные и животные масла и жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот, которые при воздействии воздуха и влаги окисляются и разлагаются на глицерин и жирные кислоты [144, 148].

Разрушения строительных материалов и конструкций под воздействием различных излучений (гамма-радиационного, нейтронного и др.), бактерий и других растительных и животных организмов относятся к специальным видам воздействия.

В результате коррозии во всех странах мира теряется более 100 млн. т стали в год. Например, в США, по сведениям Национального бюро стандартов, только на замену прокорродировавшего оборудования идет 40 млн. т стали [2]. В нашей стране потери металла из-за коррозии составляют около 9 млн. т в год. В странах-членах СЭВ из-за воздействия различного вида коррозии теряется около 10% производимого металла [2].

В результате обследования было установлено, что разрушающему воздействию атмосферных и производственных агрессивных сред подвергается от 15 до 75% строительных зданий и сооружений (табл. 56 и 57).

Таблица 56. Распределение агрессивных сред в производственных зданиях

Отрасль промышленности	Характеристика производственной среды			
	неагрессивная	слабоагрессивная	среднеагрессивная	сильноагрессивная
Пищевая и легкая	70	10	15	5
Целлюлозно-бумажная	30	30	20	20
Химическая и нефтехимическая	40	15	25	20
Цветная металлургия	25	20	30	25

Таблица 57. Ориентировочная оценка воздействия агрессивных сред на незащищенные строительные конструкции

Степень агрессивности среды	Металлические конструкции		Бетонные и железобетонные конструкции	
	скорость коррозии поверхности металла, мм/год	среднегодовая потеря несущей способности, %	глубина разрушения поверхностного слоя бетона, мм/год	среднегодовая потеря несущей способности, %
Слабая	До 0.05	5	До 0.4	5
Средняя	0,1—0.5	10	0.4—1.2	10
Сильная	Более 0,5	15	Более 1,2	15

По ориентировочным данным, площадь поверхности строительных конструкций производственных зданий и сооружений, подвергаемых воздействию агрессивных сред, составляет около 1 млрд. м², из которых более

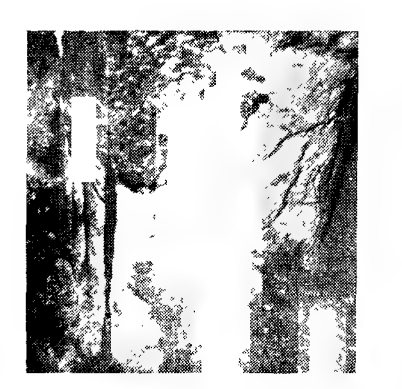




Рис. 33. Разрушение несущих железобетонных колонн эстакад цеха электролиза меди (слева) и сульфатного производства (справа)

500 млн. м² приходится на долю железобетонных конструкций.

В Советском Союзе с каждым годом увеличивается число предприятий химической, пищевой, целлюлозно-бумажной, полиграфической промышленности, цветной металлургии и многих других, связанных с использованием самых разнообразных агрессивных продуктов — органических и неорганических кислот, растворителей и щелочей. Действие агрессивных продуктов во многих случаях может сочетаться с высоким давлением или глубоким вакуумом, токами высокой частоты, высокими или низкими температурами. Так, электролиз меди проводится в 20%-ном растворе серной кислоты при 65—70°С и плотности тока 250 А/м². Некоторые аппараты гидролизного производства работают при температуре от 80 до 175°С, давлении до 0,8 МПа с последующим разрежением до 0,05 МПа. Гидролизат содержит серную кислоту и примеси органических кислот — муравьиной и уксусной. Производство пластмасс, искусственного волокна и многих других материалов связано с применением различных растворителей, кислот или щелочей.

Обследование многих предприятий показало, что коррозионному разрушению подвергаются не только аппараты и оборудование, но и несущие строительные конструкции — колонны, ригели, фермы, плиты перекрытия, фундаментные башмаки и другие части промышленных зда-



Рис. 34. Аварийное разрушение железобетонной емкости маточных растворов калийных солей

ний (рис. 33, 34). По данным НИИЖБа, Гипроцветмета, ЦНИИПромзданий, Гипропласта, Ростовского ПромстройНИИпроекта и других организаций, в некоторых случаях затраты на ремонтно-восстановительные работы промышленных зданий и сооружений в течение 4—5 лет достигают полной стоимости строительства. Так, в цехе аммиачной селитры Днепродзержинского химического комбината из-за отсутствия надлежащей химической защиты строительных конструкций затраты на ремонт составили за 2 года эксплуатации около 80% балансовой стоимости (2,105). При проектировании прядильных цехов Киевского комбината химического волокна не были предусмотрены соответствующие меры защиты строительных конструкций. В результате часть зданий через 4 года эксплуатации пришла в аварийное состояние и производство было временно остановлено. Стоимость ремонтно-восстановительных работ составила около 1,5 млн. руб. [105].

Обследования показали, что в ПО «Стирол» (б. Горловский химкомбинат) на ремонт строительных конструкций затрачивается ежегодно 600 тыс. руб.; на Константиновском заводе — 500 тыс. руб.; Березниковском азотно-туковом заводе 300 тыс. руб.; Балхашском горно-металлургическом комбинате — 250 тыс. руб. Цех по производству уксусной кислоты и уксусного ангидрида Рошальского химического комбината, введенный в эксплуатацию в 1963 г., уже в 1966 г. нуждался в капитальном ремонте в результате разрушения железобетонных элементов перекрытий и каркаса здания.

Серьезные повреждения строительных конструкций были обнаружены в цехе ионообменных смол Нижне-Та-

гильского завода пластмасс, в цехе дистилляции производства полиэтилена Куйбышевского завода синтетического спирта, Ереванского ПО «Поливинилацетат», Щекинского ПО «Азот», Алмалыкского и Балхашского горнометаллургических комбинатов и многих других предприятиях.

Общие потери в результате коррозии строительных конструкций зданий и сооружений, подвергающихся действию агрессивных сред, в народном хозяйстве оцениваются в размере более 1,5 млрд. руб. в год [2]. Народнохозяйственные потери от коррозии не ограничиваются лишь стоимостью затрат на ремонтно-восстановительные работы. К ним должны относиться и потери, связанные с простоем оборудования и снижением выпуска продукции в результате этих простоев.

Анализ наиболее распространенных агрессивных сред и деструкционных процессов, наблюдаемых в полимербетонных конструкциях, показал, что по роду воздействия на полимерные материалы все внешние воздействия можно разделить на две основные группы. К первой группе относят воздействие воды и некоторых растворителей, которые вызывают в полимере обратимое адсорбционное понижение прочности; ко второй — воздействия, вызывающие необратимые деструкционные процессы.

В свою очередь, воздействия, вызывающие необратимые деструкционные процессы в полимерных материалах, можно разделить на три основных подгруппы: растворение полимера различными растворителями; ускорение образования свободных радикалов и атомов; химическое взаимодействие с агрессивными продуктами, связанное с разрушением молекул полимера.

Для связующего на основе термореактивных смол, имеющих пространственную сшивку, воздействия первой подгруппы проявляются в ограниченных пределах. Хотя следует отметить, что для каждого вида связующего могут быть найдены весьма активные растворители.

Для полимербетонов на основе термопластичных полимеров интенсивность воздействия растворителей может значительно возрастать, в этом случае необходимо более тщательно подходить к условиям эксплуатации и видам допустимых растворителей, воздействующих на такие полимербетоны.

Во вторую подгруппу объединены деструкционные процессы, связанные с воздействием теплоты и различных излучений. Известно, что во многих случаях активное участие в деструкции полимеров принимают свободные радикалы и атомы, которые появляются в полимере под действием теплоты, солнечной радиации и радиационного излучения. Будучи агрессивны по своей природе, свободные радикалы и атомы разрушают полимерные молекулы, осколки которых образуют новые радикалы, и они также включаются в процесс разрушения. Структура полимера, его химический состав и молекулярная масса изменяются, а вследствие этого изменяются и физико-механические свойства полимера.

Как правило, такие деструкционные процессы наиболее интенсивно протекают у термопластичных полимеров, имеющих линейную структуру. В этом случае деструкцию полимеров можно существенно замедлить, блокируя свободные радикалы — как те, что возникают первоначально, так и те, что образуются в качестве вторичных продуктов реакций. Для этого в полимер вводят различные стабилизаторы на основе производных фенолов, аминов, сульфидов, фосфорорганических и других соединений в количестве 0,1—3%.

Третья подгруппа — деструкция полимеров, связанная с ионными и молекулярными процессами разрушения, которые в большинстве случаев происходят под действием кислот, окислителей и щелочей.

Классифицируя все многообразие агрессивных сред и внешних процессов по их характерным воздействиям и обобщив результаты лабораторных исследований и материалы обследований полимербетонных изделий и конструкций, эксплуатирующихся в различных агрессивных средах, мы можем выделить четыре основные вида деструкции полимербетонов. По сумме ведущих признаков может быть определен каждый из этих видов.

К первому виду могут быть отнесены все обратимые процессы, которые возникают в полимербетонах под действием воды и некоторых растворителей. Вследствие диффузии жидкости в глубь материала происходит увеличение массы и адсорбционное понижение прочности. При высыхании, т. е. удалении жидкости из материала, первоначальная масса и прочность практически восстанавливаются.

Ко второму виду можно отнести процессы, которые вызывают растворение полимера и его вымывание из

Таблица 58. Классификация процессов деструкции полимербетонов

Природа воздействия	Вид деструкции полимера	Деструкционные процессы	Оценка деструкционного процесса	Факторы, определяющие кинетику деструкции
Физические процессы, насыщение жидкими неагрессивными средами	I	Адсорбция и понижение поверхностной энергии твердого тела	Увеличение массы материала, понижение прочности	Скорость диффузии, напряженное состояние
Физико-химические процессы, воздействие растворителей	II	Растворение полимерного связующего	Уменьшение массы материала, понижение прочности	Скорость диффузии, напряженное состояние
Физические процессы, действие температуры, солнечной радиации и радиационного излучения	III	Физико-химическая деструкция	Увеличение хрупкости, понижение прочности	Интенсивность воздействия
Химическое взаимодействие агрессивных сред с полимерным связующим	IV	Кислотная деструкция Окислительная деструкция Щелочная деструкция	Увеличение массы материала, появление трещин, понижение прочности	Скорость диффузии, концентрация агрессивной среды, напряженное состояние

структуры полимербетона. При этом происходит уменьшение массы материала и понижение прочности.

К третьему виду относятся процессы деструкции полимерного связующего, связанные с появлением свободных радикалов и атомов. Этот вид деструкции вызывает хрупкость материала и понижение прочности. Заметного изменения массы материала при этом не наблюдается.

Четвертый вид деструкции полимерного связующего связан с разрушением молекул полимера при воздействии кислот, окислителей и щелочей. Этот вид деструкции вызывает увеличение массы, растрескивание материала и понижение прочности (табл. 58).

На практике не всегда встречается деструкция вполне определенного вида, но в большинстве случаев можно выделить преобладающий вид и ему сопутствующие воздействия.

Уменьшение интенсивности или прекращение всех видов деструкции заключается в правильном выборе полимерного связующего, наиболее стойкого к воздействию конкретных агрессивных сред и, получении полимербетонов максимально возможной плотности с целью снижения диффузионной проницаемости агрессивных сред в глубь материала.

Классификация деструкции полимербетонов по четырем основным видам способствует не только более правильному выбору вида полимербетона в зависимости от условий эксплуатации, но более рациональному подходу при разработке новых составов полимербетонов.

8.2. Диффузия агрессивных жидкостей

Современная теория проницаемости полимеров основана на представлении об их структуре и физико-механических свойствах. С помощью кинетических и термодинамических методов достаточно обоснованно выявлена сущность процесса диффузии различных жидкостей в высокомолекулярные соединения. В результате диффузии молекулы низкомолекулярных жидкостей проникают в объем материала между звеньями полимерных молекул и, заполняя свободные промежутки, раздвигают эти звенья, увеличивая расстояние между ними, а затем раздвигают молекулы и надмолекулярные агрегаты полимера. Таким образом, увеличивается объем набухающего полимера и его масса. Процесс набухания прекращает-

ся после полного заполнения межмолекулярного пространства полимера низкомолекулярной жидкостью.

Поскольку жидкость диффундирует с небольшой скоростью и неравномерно распределяется по толщине материала, в нем возникают напряжения даже в том случае, если деформация не ограничивается жесткими внешними связями. Наружные набухшие слои материала стремятся расшириться и тянут за собой внутренние «сухие» слои, которые сопротивляются этому растяжению, ограничивая деформацию растяжения. Поэтому по сечению, перпендикулярному фронту диффундирующей жидкости, в материале возникнут влажностные напряжения, неодинаковые по значению и знаку. Набухшие слои окажутся сжатыми, а внутренние—растянутыми. Естественно, что эпюры распределения влажностных напряжений будут меняться во времени в зависимости от глубины проникания низкомолекулярного вещества и в результате релаксационных процессов. Кроме того, вследствие пластифицирующего действия жидкости модуль упругости увлажненного материала также будет изменяться.

Для определения коэффициентов диффузии агрессивных жидкостей в полимерные материалы используют микроскопический, радиационный, сорбционный, амперометрический и другие способы.

Наиболее распространен сорбционный метод, сущность которого заключается в регистрации скорости поглощения жидкостей плоскими полимерными образцами, помещенными в агрессивную среду. При погружении в жидкость благодаря молекулярному тепловому движению количество вещества Q переносится за время τ через площадь образца S перпендикулярно сечению потока от места с большей концентрацией жидкости к месту с меньшей концентрацией. Агрессивная жидкость движется до тех пор, пока не установится ее подвижное равновесие в образце.

Процесс выравнивания концентрации удовлетворяет основному уравнению диффузии Фика для нестационарного потока:

$$dc/(d\tau) = D\, d^2 c/(d x^2). \qquad (21)$$

В начальный момент времени концентрация жидкости в образце зависит от толщины $c=f(x)$. Внутри образца она минимальна, а на поверхности максимальна. Отсюда устанавливаются граничные условия:

$$\text{при } x = 0 \;\; dc/(dx) = 0 \text{ при } x = \pm\,\delta/2,\; dc/dx = 0. \qquad (22)$$

Исходя из граничных условий И. Ф. Канавец получил уравнение, доступное экспериментальной проверке:

$$Q_\tau = Q_{\text{макс}}\, l\, 1 - e^{-4\pi^2 D\tau/\delta^2}, \qquad (23)$$

где $Q_{\text{макс}}$ — привес образца в равновесном состоянии; Q_τ — привес образца за время его пребывания в жидкости; D — коэффициент диффузии, см²/с; δ — толщина образца, см (для двустороннего процесса $\delta/2$).

В полулогарифмических координатах выражение (23) имеет вид прямой:

$$\lg (Q_{\text{макс}} - Q_\varepsilon)/Q_{\text{макс}} = -4\pi^2 D\tau/\delta^2. \qquad (24)$$

Для решения этой задачи необходимо знать значение равновесного насыщения, т. е. $Q_{\text{макс}}$. Его можно найти графически, так как все точки функции $Q_\tau = f(\tau)$ лежат на прямой с тангенсом угла наклона, равным $4\pi^2 D\tau/\delta^2$.

Определив $Q_{\text{макс}}$ графическим способом, по уравнению (24) находят коэффициент диффузии. Однако этот метод довольно трудоемок.

В ряде работ приведено уравнение, более удобное для определения коэффициента диффузии:

$$D = \lambda\, \delta^2/14400\,\pi^2, \qquad (25)$$

где

$$\lambda = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} [(-\ln (Q_{\text{макс}} - Q_\tau)/Q_{\text{макс}})\tau_i]}{24 \sum_{i=0}^{i=n} \tau_i^2}. \qquad (26)$$

Для полимербетонов коэффициент диффузии в большинстве случаев определялся сорбционным методом на образцах-дисках диаметром 160 и толщиной 16 мм. Метод этот при сравнительно высокой точности довольно трудоемок и требует длительных испытаний в течение нескольких месяцев.

Сравнительно простой метод определения коэффициента диффузии основан на измерении электропроводности образцов. Сущность этого метода заключается в том, что по мере насыщения образца диффундирующей жидкостью объемное электрическое сопротивление образца

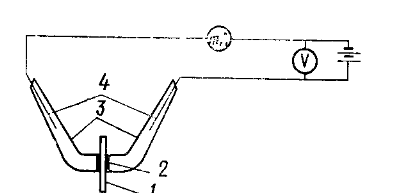


Рис. 35. Схема прибора для определения коэффициента диффузии
1 — образец; *2* — электролит; *3* — стеклянные алонжи; *4* — платиновые электроды

падает. Пользуясь графиком зависимости изменения силы тока от времени ($I = f(\tau)$, можно рассчитать коэффициент диффузии. Благодаря активирующему действию электротока этот метод позволяет резко сократить время испытания.

Прибор для таких испытаний (рис. 35) представляет собой две алонжи с платиновыми электродами, наполненные одинаковым количеством электролита. Между алонжами на менделеевской замазке укрепляют испытываемый образец. При замыкании цепи сила тока I регистрируется миллиамперметром, а напряжение V на клеммах источника тока — вольтметром.

Электросопротивление образца определяют по формуле

$$R = r(\delta/S), \tag{27}$$

где r — удельное сопротивление образца; δ — толщина образца; S — площадь поперечного сечения образца.

Отсюда

$$r = RS/\delta. \tag{28}$$

Если принять, что удельное сопротивление материала образца обратно пропорционально количеству поглощенного раствора

$$r = 1/(QY), \tag{29}$$

где Y — эквивалентная электропроводность, тогда

$$Q = \delta/(RSY) \text{ или } Q = I\,\delta/(USY). \tag{30}$$

Так как раствор в алонжах представляет собой электролит, то при прохождении электрического тока к полимерному образцу с двух сторон поступает одинаковое количество противоположных зарядов или заряженных ионов и для равновесного состояния концентрация электролита в образце остается постоянной. Поэтому эквивалентная электропроводность Y также будет постоянной.

Тогда

$$\delta/(USY) = \text{const} = K. \tag{31}$$

Подставляя это выражение в формулу (23), получим $Q = KI$. Используя полученную зависимость в формуле (24), получим:

$$\ln(I_{\text{макс}} - I_\tau)/I_{\text{макс}} = -4\pi^2 D\tau/\delta^2, \tag{32}$$

$$D = -\delta^2 \ln \frac{(I_{\text{макс}} - I_\tau)/I_{\text{макс}}}{4\pi^2\tau} = \delta^2 \ln \frac{I_{\text{макс}} - I_\tau}{I_{\text{макс}}\, 4\pi^2\tau}. \tag{33}$$

Экспериментальные данные различных авторов подтвердили преимущества этого метода и достаточно высокую надежность полученных результатов (табл. 59, 60, 61, 62) [33].

Таблица 59. Зависимость коэффициента диффузии ($D \cdot 10^{-9}$) полимерных мастик от степени наполнения (среда — 10%-ный раствор H_2SO_4) [36]

Состав мастики	Количество наполнителя, %							
	0	20	50	100	150	200	300	400
ПН-1+кварцевая мука	1,05	0,973	0,927	0,88	—	0,856	0,898	0,94
ПН-1+графит	1,05	--	0,994	0,85	0,884	1,075	—	—
ПН-1+андезит	—	—	—	—	—	0,71	0,68	0,75
ФАМ-андезит	—	—	—	—	—	1,384	1,405	1,49

Таблица 60. Зависимость коэффициента диффузии ($D \cdot 10^{-8}$) от состава полимербетонов и вида агрессивной среды

№ состава по табл. 24	10%-ный раствор	
	H_2SO_4	NaOH
1	1,17	1.24
2	0,61	0.63
3	1,31	1,43
4	2,3	2,41

При сорбционном методе абсолютные значения коэффициентов диффузии, полученные различными авторами, практически совпадают. В то же время по сравнению с амперометрическим методом они несколько завышены. По всей вероятности, эта погрешность объясняется по-

Таблица 61. Зависимость коэффициента диффузии ($D \cdot 10^{-8}$) от состава полимербетона и концентрации кислоты

№ состава полимербетона по табл. 24	Концентрация H_2SO_4, %	$\Sigma\left[\left(-\ln\frac{Q_{макс}-Q_i}{Q_{макс}}\right)\tau_i\right]$	λ, 1/ч	$D \cdot 10^{-8}$, см²·с
1	10	1066,95	0,00098	1,75
3	10	776	0,0007	1,3
3	30	706,98	0,00065	1,17
3	50	487,05	0,00045	0,81

Примечание. Сумма квадратов времени прохождения агрессивной жидкости в исследуемый материал $\Sigma\tau_i^2$ составляет 45278.

Таблица 62. Зависимость коэффициента диффузии ($D \cdot 10^{-8}$) от состава мастики ФА и концентрации нитрата аммония

Концентрация нитрата аммония, %	Наполнитель	
	маршаллит	графит
15	4,53/7,6	0,8/1,19
30	1,8/3,12	0,38/1,23
50	1/2,99	0,33/1,26

Примечание. До черты приведены данные по амперометрическому методу, после черты — по сорбционному.

терей части раствора, поглощенного образцом, при осушении его фильтровальной бумагой. Амперометрический метод, видимо, более точен из-за непрерывности процесса.

При одинаковой степени наполнения полимерных мастик (300% андезита) коэффициент диффузии в 10%-ной серной кислоте для мастики ФАМ примерно в 2 раза выше, чем для мастики ПН-1. При введении в полимерное связующее мелкодисперсного наполнителя коэффициент диффузии вначале уменьшается, а затем вновь увеличивается. При этом оптимальная степень наполнения для графита составляет 150%, а затем андезита —200% (см. табл. 59).

Коэффициенты диффузии полимербетонов гораздо выше коэффициентов диффузии полимерных мастик, особенно резко это различие сказывается для полимербетонов с пористыми заполнителями (состав *4*, табл. 60).

Зная коэффициент диффузии, можно определить время прохождения жидкости на заданную глубину материала $\tau_{диф}$:

$$\tau_{диф} = \delta^2/(\pi^2 D\, 3600). \qquad (34)$$

Временная зависимость перемещения фронта диффундирующей жидкости может быть описана уравнением, предложенным в [81]:

$$h_a = H(1 - e^{-2\tau}), \qquad (35)$$

где h_a — глубина проникания жидкости за время τ; H — толщина образца при односторонней диффузии, см; α — эмпирическая постоянная, в которую входит коэффициент проницаемости (табл. 63).

Таблица 63. Значение коэффициента проницаемости ($\alpha \cdot 10^{-9}$) для мастики на фурановой смоле ФА в зависимости от вида наполнителя и среды, г/(см·с)

Агрессивная среда	Андезит	Маршаллит	Графит
10%-ный раствор H_2SO_4	0,84	—	—
10%-ный раствор NaOH	0,562	—	—
Насыщенные растворы:			
мочевины	—	0,177	0,143
нитрата аммония	—	0,88	0,18
сульфата аммония	—	0,51	0,78

Примечание. В 10%-ном растворе H_2SO_4 для состава на смоле ПН-1 без наполнителя $\alpha = 0{,}4 \cdot 10^{-9}$, для мастики с наполнителем $\alpha = 2{,}66 \cdot 10^{-9}$.

8.3. Химическая стойкость полимербетонов в агрессивных средах

Одно из важнейших свойств полимербетонов по сравнению с обычными бетонами на минеральных вяжущих— высокая сопротивляемость действию различных агрессивных продуктов. Поэтому наиболее рационально использовать изделия и конструкции из полимербетонов в условиях воздействия различных агрессивных сред без дополнительной химической защиты [105, 122].

Многочисленные исследования коррозионной стойкости тяжелых и легких полимербетонов различных составов, выполненные в лаборатории полимербетонов НИИЖБа, показали, что с повышением концентрации кислоты в пределах неокисляемости полимербетонов их коэффициент стойкости, как правило, повышается. Сер-

Таблица 64. Химическая стойкость различных видов полимербетонов после 12 мес испытания

Агрессивной среды	Концентрация среды, %	$K_{ст}$ (не менее) при t=20°C для полимербетонов										
		ФАМ		ФАЭД		ПН		КФ-Ж		ММА		полимерсиликатных бетонов плотных
		плотные	пористые	плотные	пористые	плотные	пористые	плотные	пористые	плотные	пористые	
Минеральные кислоты:												
азотная	3	Н	Н	Н	Н	0,5	0,5	Н	Н	0,8	0,8	0,7
	50	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	0,8
серная	3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
	30	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	Н	Н	0,8	0,8	0,8
	70	0,8	0,8	0,3	0,3	0,5	0,5	Н	Н	0,5	0,5	0,8
	96	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	0,8
соляная	5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
	36	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	Н	Н	0,8	0,8	0,8
фосфорная	5	0,8	0,8	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
Органические кислоты:												
молочная	35	0,8	0,8	0,6	0,6	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8
лимонная	10	0,8	0,8	0,6	0,6	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8
уксусная	5	0,7	0,7	0,6	0,6	Н	Н	Н	Н	0,8	0,8	Н
Соли и основания:												
водный раствор аммиака	10	0,8	0,8	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,5
едкий натр	1	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,3
»	10	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	Н	Н	0,8	0,8	Н
медный купорос	5,30	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7
Хлористые растворы солей: железа, кальция, магния, натрия	Насыщенная	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,6	0,6	0,8	0,8	0,7
Растворители:												
ацетон	100	0,7	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	Н	Н	0,8
бензол, толуол	100	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8
этиловый спирт	96	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Нефтепродукты (дизельное топливо, бензин, керосин, мазут)	100	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

«Н» — применение материала в этих средах недопустимо.

6 Зак. 251

ная кислота по отношению к полимербетонам агрессивнее, чем соляная, но наибольшее снижение прочности наблюдается при действии на полимербетоны воды (табл. 64). Объясняется это тем, что с увеличением концентрации кислоты уменьшается количество воды в растворе и соответственно уменьшается эффект адсорбционного понижения прочности полимербетонов.

Определяющим критерием при оценке стойкости был принят показатель прочности, так как он выражает четкую связь механических и физико-химических свойств материала. Коэффициент стойкости $K_{ст}$ определяется отношением прочности полимербетонов после выдержки в агрессивных средах к первоначальной прочности:

$$K_{ст} = \sigma_\tau / \sigma_0 . \qquad (36)$$

Экспериментальные исследования показали, что зависимость между снижением прочности и временем испытания полимербетона в агрессивных средах в прямоугольных координатах имеет криволинейный характер и может быть описана уравнением

$$K_{ст}^{г} = m \tau b, \qquad (37)$$

где m и b — постоянные коэффициенты; τ — время выдержки в агрессивной среде, мес.

В области длительного воздействия агрессивных сред эта зависимость в логарифмической системе координат устойчиво линейна для всех видов исследованных полимербетонов и агрессивных сред и хорошо аппроксимируется уравнением

$$\lg K_{ст} = \alpha + b \lg \tau. \qquad (38)$$

Вычисляя по экспериментальным данным коэффициенты $\alpha = \lg m$ и b, можно для большого отрезка времени определить срок службы полимербетонных конструкций. Однако обычная методика определения коррозионной стойкости полимербетонов трудоемка, так как требует изготовления большого числа образцов. Более прогрессивным и достаточно надежным является неразрушающий метод определения коэффициента стойкости по изменению динамического модуля упругости:

$$K_д = E_{g.\tau} / E_{g.o}, \qquad (39)$$

где $E_{g.0}$ и $E_{g.\tau}$ — динамические модули упругости соответственно в начальный момент и в момент времени τ.

Определение динамического модуля упругости полимербетона основано на измерении скорости распространения упругой волны, связанной с модулем упругости следующей зависимостью:

$$E_{g.\tau} = V^2 \rho / K, \qquad (40)$$

где ρ — плотность материала; K — коэффицнент, для образца размером 40×40×160 мм K=1.

Экспериментальные исследования динамического модуля упругости с использованием ультразвукового прибора ДУК-20 показали, что динамический коэффициент стойкости $K_д$ подчиняется зависимости, аналогичной для $K_{ст}$, определяемой обычными способами:

$$K_д = n \tau^{к}, \qquad (41)$$

$$\lg K_д = \lg n + K \lg \tau, \qquad (42)$$

где n и K — постоянные коэффициенты, τ — время с момента начала испытаний.

Корреляционная обработка результатов испытаний показала, что корреляционный коэффициент r близок к единице, т. е. наблюдается хорошее совпадение зависимости $\lg Kg - \lg \tau$ с прямой линией. Следовательно, зависимость $\lg K_{ст} - \lg Kg$ должна также носить прямолинейный характер, что подтверждается рис. 36.

Для того чтобы по изменению динамического модуля упругости определить изменение прочности материала, необходимо получить уравнение, связывающее $K_д$ с коэффициентом стойкости $K_{ст}$:

$$\lg K_{ст} = \lg K_д C_1 - C_2 , \qquad (43)$$

где C_1 и C_2 — коэффициенты, зависящие от вида полимербетона и концентрации кислоты.

На рис. 37 представлены графики изменения коэффициентов C_1 и C_2 для легких полимербетонов на полиэфирной смоле в зависимости от концентрации серной кислоты, полученные путем математической обработки данных.

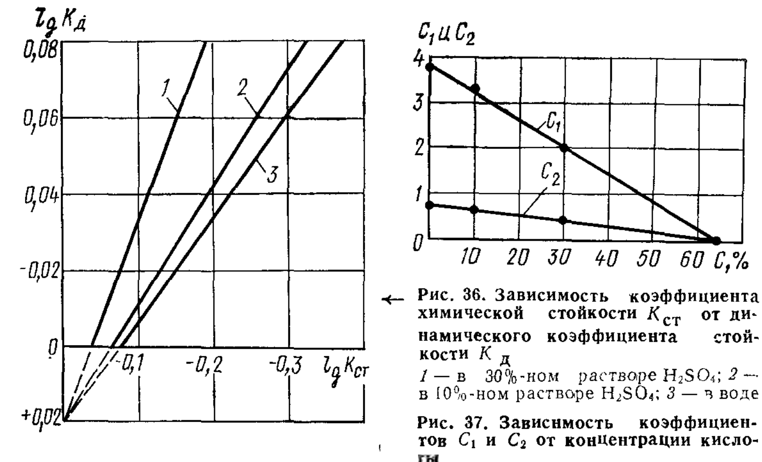
Уравнения, описывающие изменение C_1 и C_2, имеют вид:

$C_1 = 3{,}75 - 0{,}0583\,C$; (44) $\qquad C_2 = 0{,}075 - 0{,}01165\,C$, (45)

где C — концентрация H_2SO_4, %.

На основании формул (44)—(45) были построены графики изменения $K_{ст}$ во времени (рис. 38). Расхожде-

6* Зак. 251



← Рис. 36. Зависимость коэффициента химической стойкости $K_{ст}$ от динамического коэффициента стойкости $K_д$

1 — в 30%-ном растворе H_2SO_4; *2* — в 10%-ном растворе H_2SO_4; *3* — в воде

Рис. 37. Зависимость коэффициентов C_1 и C_2 от концентрации кислоты

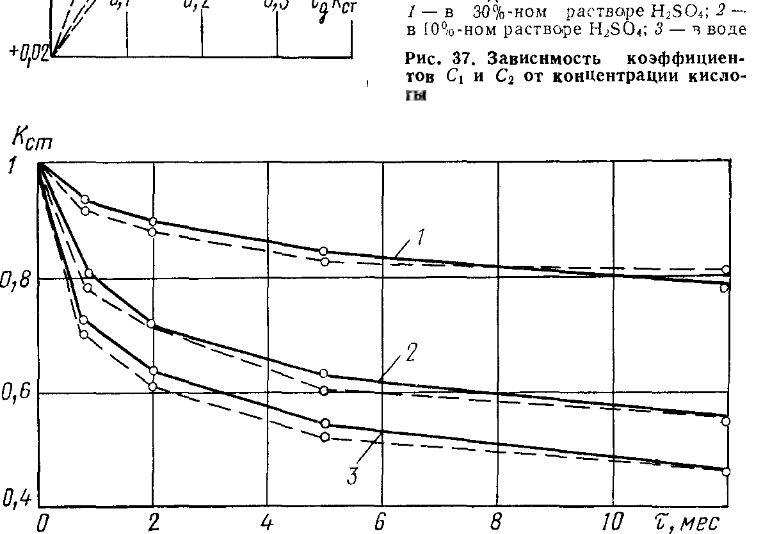


Рис. 38. Зависимость коэффициента стойкости от времени выдержки

1 — в 30%-ном растворе H_2SO_4; *2* — в 10%-ном растворе H_2SO_4; *3* — в воде; ——— — экспериментальные данные; — — — — расчетные

ние между данными, полученными по формуле (43) и экспериментальными, не превышают 3—5%, т. е. они соизмеримы с точностью эксперимента.

8.4. Биостойкость полимербетонов

Помимо неорганических коррозионно-активных сред большую разрушающую активность по отношению к строительным материалам и конструкциям зданий и сооружений проявляют органические агрессивные среды,

животные и растительные организмы и их производные — органогенные агрессивные среды. В настоящее время ежегодные прямые потери, официально учтенные как биогенные, составляют около 2% стоимости производственной промышленной продукции [148].

Биоповреждения материалов, как известно, сопровождаются разрушительным воздействием органогенных агрессивных сред, выделяемых организмами и растениями (корневой сок, экскреты, экскременты и др.). Разрушительное воздействие органогенных агрессивных сред, в свою очередь, сопровождается жизнедеятельными микроорганизмами, что позволяет считать органогенную коррозию разновидностью биоповреждений. Особенно большая разрушительная деятельность биоорганизмов и органогенных агрессивных сред проявляется на предприятиях пищевой, легкой, химической, медицинской промышленности, в производственных сельскохозяйственных, гидротехнических и других зданиях и сооружениях [192].

Например, асфальтобетонные полы в жировых цехах мясокомбинатов разрушаются после 2—3 мес эксплуатации. Долговечность полов из керамических плиток в других производственных цехах мясокомбинатов не превышает 2,5—3 лет. На Пензенском мясокомбинате после 2 лет эксплуатации около 50% фундаментов под оборудование, выполненных из цементного бетона, имели повреждения (раковины диаметром до 100 и глубиной до 80 мм), а 10% фундаментов в период обследования находились в аварийном состоянии [148]. Имеются сведения, что бетонные ограждающие конструкции и особенно полы в животноводческих комплексах разрушаются за 3—4 года эксплуатации. Поэтому в системе мероприятий, направленных на повышение биостойкости строительных материалов и конструкций, проблема химически стойких полов достаточно важна.

Установлено, что органогенные агрессивные среды чрезвычайно коррозионно активны к цементному бетону. Так, при ежедневном контакте со свиным жиром, нагретым до 70°С, цементные бетоны разрушаются в течение 1—2 мес. Довольно интенсивно цементные бетоны корродируют при контакте с растительными маслами, молочными продуктами, фруктовыми и овощными соками и другими пищевыми продуктами. Введение различных добавок, в том числе полимерных эмульсий, латексов, синтетических смол, почти не повышает биостойкости цементных бетонов [148].

Кроме биохимических разрушительных воздействий, при органогенной коррозии наблюдаются биомеханические, биофизические и биоэлектрические коррозионные процессы. Вместе с тем в органогенных агрессивных средах развиваются различные микроорганизмы, что усложняет способы повышения биостойкости материалов и требует придания им соответствующей бактерицидности. Таким образом, механизмы биоповреждений и органогенной коррозии более сложны и многогранны по сравнению с коррозионными процессами, обусловленными неорганическими агрессивными средами.

Как показали исследования, наиболее коррозионностойкими по отношению к органогенным агрессивным средам являются полимербетоны, в том числе на фурановых, эпоксидных и других смолах. Полимербетоны на основе фурановых, фенолоформальдегидных, мочевиноформальдегидных смолах обладают не только значительно большей биостойкостью по сравнению с цементными и асфальтовыми бетонами, но и высокой бактерицидностью; 2%-ный водный раствор фурфурола полностью приостанавливает брожение; фурфурол, формальдегид и другие составляющие полимерного связующего убивают или приостанавливают рост бактерий.

Наряду с повышенной биостойкостью некоторым видам полимербетонов присущи и определенные недостатки: наличие в ряде полимерных связующих свободных экзогенных биологически активных веществ, которые оказывают на биосферу и продукты питания негативные химико-биологические воздействия; содержание в связующем свободной воды, которая уменьшает биостойкость фенольных и карбамидных полимербетонов. Поэтому для улучшения эксплуатационных характеристик, и в том числе биостойкости полимербетонов, следует использовать модифицирование минеральных наполнителей поверхностно-активными веществами, введение в полимербетонную смесь бактерицидов и фторсодержащих минеральных наполнителей.

Кроме улучшения смачиваемости повышения удобоукладываемости и конечной плотности полимербетонов, ПАВ при введении в полимербетонную смесь интенсифицируют процессы освобождения полимерного связующего от низкомолекулярных биологически активных веществ (ацетона, фурфурола, дифурфурилдиацетона и др.), что способствует улучшению химико-биологических характеристик полимербетонов.

Наиболее распространенными бактерицидами в настоящее время служат органические и неорганические соединения. К органическим соединениям относятся фенол и его производные, нафтолы, галогенпроизводные, органические соединения ртути и др., к неорганическим — галогены, хлориды и др. В качестве фторсодержащих добавок к минеральным наполнителям используют фтористый аммоний, фтористую медь и др.

8.5. Влажностные напряжения

Для изучения напряжений, возникающих в полимербетонах при всестороннем увлажнении, полимербетонный образец размером 25×25×300 мм устанавливали в специальный алюминиевый стакан, который закрепляли в зажимах специальной установки. В стакан заливали воду, затем всю систему настраивали на нулевые показания.

В процессе всестороннего увлажнения наружные увлажненные слои стремятся растянуть образец на величину ε, это вызывает отклонение конца компенсирующего плеча рычага. Контакты замыкаются и реверсивный двигатель перемещает груз до тех пор, пока рычаг не возвратится в исходное положение. Таким образом, любая деформация образца компенсируется приложенным к нему внешним усилием, соответствующим среднему влажностному напряжению в образце [81, 109]. При измерении усилий, возникающих в увлажняемых образцах, погрешность установки составляет $\pm 0{,}5\%$.

При настройке установки на нужный диапазон необходимо учитывать угловую поправку, которая определяется зависимостью между временно допускаемой (сигнальной) деформацией образца θ и рабочим перемещением конца рычага Δ

$$\theta = (\Delta/L)\,[l \pm B\,\mathrm{tg}\,(\alpha/2)], \qquad (46)$$

где L — длина рычага; l — расстояние между шарнирами; B — расстояние от верхнего шарнира до продольной оси рычага; α — угол поворота рычага при сигнальной деформации образца.

Знак «+» в формуле ставится при увлажнении образца, «—» при высыхании.

Принимая во внимание малое значение угла α, указанную зависимость можно представить в более удобном для практических расчетов виде:

$$\theta = (\Delta/L)\,[l \pm B\,(\Delta/2\,L)]. \qquad (47)$$

При всестороннем увлажнении в зависимости от степени свободы образца эпюры влажностных напряжений в поперечном сечении будут различны.

Эпюры влажностных напряжений для жестко закрепленного образца в зажимах прибора и всестороннем увлажнении показаны на рис. 39. Средние напряжения сжатия могут быть рассчитаны по формуле

$$\sigma_{ср} = P_i / S - \psi, \tag{48}$$

где $\sigma_{ср}$ — влажностные напряжения в наружных слоях полимербетона, МПа; P_i — усилие, зафиксированное на приборе; S — площадь, насыщенная низкомолекулярной жидкостью, см²; ψ — релаксация напряжений к данному моменту времени, МПа.

Зная глубину проникания жидкости в материал $h_а$, легко определить площадь насыщения S. Значение $h_а$ определяется по формулам (35) или (54). По среднему напряжению с учетом геометрического построения эпюры легко вычислить максимальное влажностное напряжение, возникающее в поверхностном слое.

Для незакрепленного образца, который может свободно деформироваться по длине, эпюра напряжений будет иметь вид, показанный на рис. 39, *б*. В этом случае напряжения растяжения в средней части можно подсчитать по формуле

$$\sigma_р = \varepsilon_\tau E_{ср}/(1 - \mu) - \psi, \tag{49}$$

где ε_ε — оптимальное удлинение образца в данный момент времени; $E_{ср}$ — средний модуль упругости материала, МПа; μ — коэффициент Пуассона.

Из геометрического построения эпюры видно, что

$$S_2 = 2 S_1,$$

$$S_2 = \sigma_р (H - 2 h_а) \tag{50}$$

$$S_1 = \sigma_{сж} h_а / 2 \tag{51}$$

Откуда

$$\sigma_{сж} = \sigma_р (H - 2 h_а)/h_а - \psi. \tag{52}$$

Результаты экспериментального определения влажностных напряжений полимербетонных образцов других составов (рис. 40, табл. 65) показывают, что после 720 ч всестороннего увлажнения сжимающие напряжения на поверхности образца составляют от 2,6 до 3,1 МПа, а растягивающие в средней части сечения — 25—30% сжимающих.

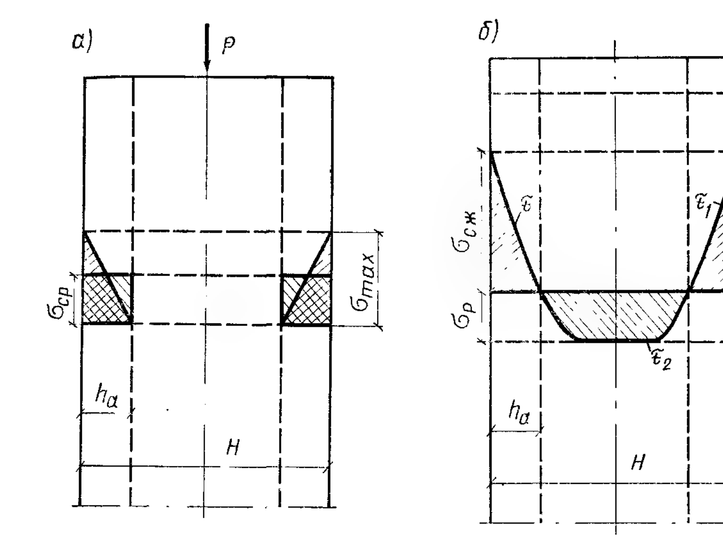


Рис. 39. Эпюры влажностных напряжений в образцах из полимербетона при всестороннем увлажнении для закрепленного (*а*) и незакрепленного (*б*) образца

Если полимербетонные конструкции будут эксплуатироваться в условиях центрального сжатия, то, учитывая масштабный фактор, такие напряжения практически не опасны. А в растянутой зоне изгибаемых элементов сжимающие напряжения будут препятствовать преждевременному раскрытию трещин.

Таблица 65. Влажностные напряжения при всестороннем увлажнении образца, МПа

№ состава полимербетона (по табл. 24)	Время, сут		
	10	20	30
3	0.8	1,9	3.1
1	0,7	1,6	2,75
2	0,65	1,5	2,6

При одностороннем увлажнении полимербетонов влажностные деформации набухшего слоя будут стремиться преодолеть сопротивление сухих слоев и вызвать изгиб образца. Кроме того, элементы натурных конструкций, как правило, жестко связаны и ограничивают воз-

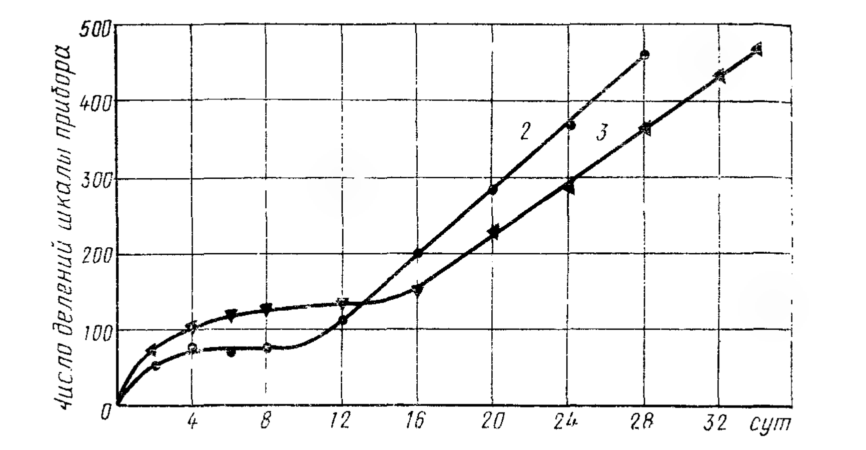


Рис. 40. Изменение влажностных напряжений полимербетона составов 2 и 3 во времени

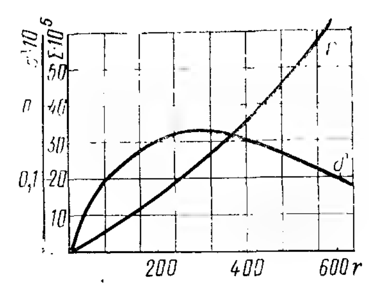
никающие деформации. Поэтому в полимербетоне появляются внутренние напряжения, сопутствующие изгибу.

Моделировать указанный процесс можно жестким закреплением концов образца исследуемого материала так, чтобы при одностороннем увлажнении не происходила деформация изгиба. Зная моменты, которые необходимо приложить к концам образца, можно расчетным путем установить значения влажностных напряжений и их изменение по толщине материала [81].

Первоначально кинетика деформаций изучалась на незакрепленных образцах размером 15×25×250 мм, свободно лежащих на двух опорах и погруженных в жидкость нижней плоскостью. При этом прогибы в центре образца замеряли индикаторами часового типа с точностью до 0,001 мм, а их относительное удлинение фиксировали при помощи механических тензометров Гугенберга с базой 100 мм.

С увеличением продолжительности воздействия жидкой среды скорость развития деформаций Δl уменьшается и примерно через 300 ч становится равной нулю, а затем деформации изгиба развиваются с противоположным знаком (рис. 41). К этому времени фронт диффундирующей жидкости проникает на такую глубину, при которой увлажненный слой материала может растягивать весь образец. Поэтому относительное удлинение $\varepsilon_{л}$

Рис. 41. Кинетика деформаций изгиба δ и относительного удлинения при одностороннем увлажнении полимербетонных образцов, свободно лежащих на двух опорах



поверхности, не соприкасающейся с жидкостью, непрерывно увеличивается, а деформации изгиба Δl, перейдя через максимум, уменьшаются.

Для построения эпюр распределения нормальных внутренних напряжений, возникающих в материале при одностороннем контакте с жидкостью, были приняты следующие положения: материал изотропен и толщина его в реальных конструкциях в 10 раз меньше длины, поэтому давлением разбухающих слоев по толщине, которое вызывается касательными напряжениями, можно пренебречь.

Эпюра нормальных напряжений по толщине свободно деформируемого образца показывает, что при проникании низкомолекулярной жидкости на глубину h_a и набухании увлажненных слоев сухие неувлажненные слои не позволяют деформироваться наружным слоям. Поэтому в наиболее набухших слоях возникнут напряжения сжимающие σ_3, а в менее набухших и сухих слоях — растягивающие σ_2. Набухшие слои изгибают образец и тем самым сжимают вышележащие сухие слои материала, в которых также возникают напряжения сжатия σ_1.

Обоснование связи перегиба эпюры с глубиной проникания жидкости в материал и сдвига нейтральной оси изгибаемого образца в сторону неувлажненной части приведено в [136]. Указанный сдвиг нейтральной оси определяется ее расстоянием h_1, см, до неувлажненной части материала.

Перечисленные параметры характеризуют очертание эпюры нормальных напряжений, возникающих при одностороннем контакте полимербетона с жидкой средой.

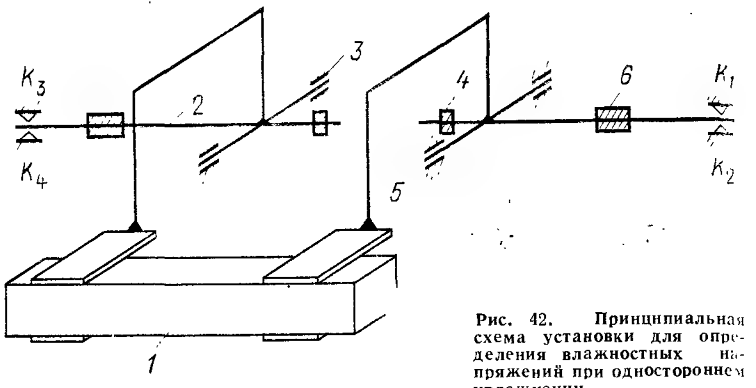


Рис. 42. Принципиальная схема установки для определения влажностных напряжений при одностороннем увлажнении

Для незакрепленного образца эти параметры определяются следующими выражениями:

$$h_l = \varepsilon_п (l^2 + 4\,\Delta\, l)^2 / [8\,\Delta\, l\,(1 - \varepsilon_п)], \qquad (53)$$

где $\varepsilon_п$ — относительная деформация образца на увлажняемой поверхности; l — длина образца между опорами; Δl — размер прогиба в середине образца со стороны неувлажняемой поверхности:

$$h_а = H\,(1 - e^{-\alpha\tau}), \text{ или } h_а = H\,(1 - e^{4\pi^2 D\tau/H^2}), \qquad (54)$$

где $h_а$ — глубина проникания жидкости, см; H — толщина образца, см; τ — время, с; α — коэффициент проницаемости, см/с; $Д$ — коэффициент диффузии жидкости в исследуемом материале, см²/с;

$$\delta_l = \delta\, M_x / (b\, H^2), \qquad (55)$$

где M_x — изгибающий момент в рассматриваемом сечении образца на расстоянии x от начала координат при условии, что оно совпадает с опорным шарниром; b — ширина образца;

$$\delta_2 = -\delta_l\,(H - h_l - h_а)/h_l\,; \qquad (56)$$

$$\delta_3 = -(\delta_l\, h_l - \delta_2\, h_2)/2\,h_а + \sqrt{(\delta_l\, h_l + \delta_2\, h_2)^2 / 4\,h_а - [\delta_2\, h_2\,(\delta_l + \delta_2) - \delta_2 H]/h_а}\,, \qquad (57)$$

где $h_2 = H - h_l - h_2$.

Для определения влажностных напряжений при одностороннем увлажнении закрепленных образцов была использована установка Л. О. Лепарского [81]. Установка позволяет автоматически изменять прикладываемые к противоположным концам образца изгибающие моменты при сохранении заданного размера прогиба продольной оси образца.

Установка (рис. 42) скомпонована из двух идентичных блоков, в которых закрепляют концы образца *1* из

полимербетона. Каждый блок выполнен в виде двухплечевого рычага *2*, качающегося относительно опорной оси *3*. По компенсирующему плечу рычага под действием механического привода, подключенному к реверсивному электродвигателю, перемещается груз *4*. Другое плечо рычага несет противовес *6*, уравновешивающий рычаг перед установкой образца. Концы образцов закрепляют в П-образцом коромысле *5*.

В процессе набухания при одностороннем увлажнении и росте влажностных напряжений в образце возникает изгибающий момент, который повернет двухплечевой рычаг *2* и замкнет контакты K_l и K_3. При этом включаются электродвигатели, которые перемещают грузы *4* до тех пор, пока образец не вернется в исходное положение. Таким образом, изменение прогиба продольной оси образца будет компенсировано приложенными к его концам изгибающими моментами M_l, значение которых может быть зафиксировано. Погрешность при измерении изгибающих моментов M_l составляет ±0,5%.

Для закрепленного образца, деформация изгиба которого стеснена, сжимающие σ_3' и растягивающие σ_2' напряжения определяют по формулам:

$$\delta_2' = -\delta_l\,(H - h_l + h_а)/h_l + (12\,M_x / 6\,H)^3\,(H/2 - h_а)\,; \qquad (58)$$

$$\delta_3' = -(\delta_l\, h_l - \delta_2\, h_2)/2\,h_а + \sqrt{(\delta_l\, h_l + \delta_2\, h_2)^2 / 4\,h_а^2 - [\delta_2\, h_l\,(\delta_l + \delta_2) + \delta_2^2 H]/h_а} + 6\,M_x / 6H^3\,. \qquad (59)$$

При построении эпюры напряжений для закрепленного образца следует иметь в виду, что $\sigma_1' = 0$.

В приведенные формулы расчета влажностных напряжений входят значения продольных деформаций и изгиба образца, свободно деформирующихся при увлажнении.

Результаты экспериментального определения изгибающих моментов M, а также напряжений σ_2' и σ_3', развивающихся в образцах, закрепленных в зажимах прибора, показали, что кинетика изгибающего момента аналогична изменению деформации изгиба незакрепленного образца.

Напряжения σ_3', возникающие в увлажненном слое материала, резко уменьшаются с увеличением глубины проникания низкомолекулярной жидкости. Растягивающие напряжения σ_2' достигают своего максимального

значения примерно через 80—90 ч и затем уменьшаются.

Анализ результатов испытаний полимербетонных образцов при одностороннем увлажнении показывает, что влажностные напряжения наиболее опасны в начальный период контакта полимербетона с жидкими средами, когда скорость диффузии жидкости и, как следствие, интенсивное набухание сравнительно велики, модуль упругости еще достаточно высок, а значение релаксации напряжений еще мало.

Наиболее опасно увлажнение изгибаемых элементов в растянутой зоне, так как оно способствует интенсивному развитию деформаций. В сжатой, наоборот, оно сдерживает развитие деформаций. Однако когда жидкость проникает на значительную глубину, напряжения сжатия, изменив знак, перейдут в напряжения растяжения.

Приведенные результаты исследований диффузионной проницаемости и химической стойкости полимербетонов, а также исследований коррозионной стойкости стальной арматуры в тяжелых полимербетонах (выполнены Берманом Г. М.) и легких полимербетонах на аглопоритовых заполнителях (выполнены Лучининой Ф. А.) показали, что при правильном подборе составов и достаточной толщине защитного слоя коррозии стальной арматуры практически не происходит. Сталеполимербетонные конструкции длительное время могут эксплуатироваться в условиях интенсивного воздействия жидких агрессивных сред.

8.6. Коррозионная стойкость арматуры в полимербетонах

Известно, что стальная арматура в плотном железобетоне не корродирует в течение длительного времени. Отсутствие коррозии стали в цементных бетонах объясняется ее пассивностью в щелочной среде таких бетонов. Основные условия пассивности стали в цементных бетонах — ее постоянный контакт с поровой жидкостью, имеющей pH 12, при этом наблюдается полное торможение анодного процесса. Коррозия арматуры в цементных бетонах обычно начинается в карбонизированном бетоне, когда создаются условия для более или менее свободного протекания анодного процесса растворения металла.

В полимербетонах механизм защитного действия и возможные процессы коррозии арматуры будут существенно отличаться от аналогичных процессов в цементных бетонах.

В технической литературе сравнительно мало данных о коррозионной стойкости арматуры в полимербетонах, к тому же некоторые из этих данных противоречивы. Поэтому необходимо привести хотя бы краткие результаты исследований, выполненных в этой области.

По методике, разработанной в лаборатории полимербетонов НИИЖБа, прямые испытания на коррозионную стойкость арматуры проводили на шлифованных до 7 класса чистоты, обезжиренных стальных стержнях из стали класса Ст 5, которые укладывались по три стержня в полимербетонные образцы с толщиной защитного слоя у арматуры 7, 15, 20, 25, 30 и 35 мм. Диаметр стержней составлял 6 и 8 при длине 100 мм. Защитный слой толщиной 7 мм был принят для получения количественной оценки за сравнительно короткие сроки.

Полностью отвержденные полимербетонные образцы устанавливали на коррозионные испытания в наиболее характерных средах: воздушно-сухой, атмосферной, воде, растворах кислот H_2SO_4 и HCl и производства электролиза меди. В ряде жидких сред испытания проводили при повышенных температурах. По истечении намеченных сроков полимербетонные образцы тщательно осматривали, разбивали и извлекали из них арматурные стержни.

Состояние стальной арматуры оценивали по следующим показателям: площади распространения коррозии — визуально, % к площади образца; потери массы от коррозии — взвешиванием стержней на аналитических весах с точностью до 0,001 г; глубине проникания коррозии мкм, определяемой на измерительном микроскопе МИС-11, при значительной глубине язв, индикатором с иглой; скорости коррозии, г/м², определяемой по формуле

$$V = \Delta G/(S\,\tau), \qquad (60)$$

где ΔG — потеря массы образца арматуры, г; S — площадь поверхности стержня, м²; τ — время испытания, ч.

Перечисленные показатели одновременно определялись не менее чем на 3 параллельных образцах арматуры.

В отличие от стальной коррозионная стойкость стеклопластиковой арматуры (СПА) характеризовалась коэффициентом стойкости $K_{ст}$, который показывает изменение прочности при изгибе стеклопластиковых арматурных стержней диаметром 6 и длиной 100 мм $R_в$ после ис-

пытания в полимерных образцах по сравнению с прочностью контрольных образцов R_0:

$$K_{сш} = R_\tau / R_0 . \qquad (61)$$

При определении концентрации водородных ионов pH в водных вытяжках растворной части различных полимербетонов установлено, что полимербетоны на полиэфирных и эпоксидных смолах имеют значения pH, соответствующие нейтральным растворам. Значение pH растворной части полимербетонов на фурановых смолах имеет кислый характер. При этом с увеличением количества вводимого отвердителя БСК pH уменьшается.

Прямые испытания в агрессивных средах показали, что в полимербетонах на полиэфирных и эпоксидных смолах при толщине защитного слоя более 20 мм коррозия арматуры практически отсутствует во всех исследованных средах, кроме горячей кислоты. В растворах горячей кислоты, обладающих высокой проникающей способностью и агрессивностью по отношению к стали, наблюдается коррозия, которая примерно соответствует коррозии арматуры в полимербетонах ФАМ, испытанных в растворах кислот при обычной температуре (табл. 66).

Таблица 66. Значение pH для различных полимербетонов

Полимербетон	Количество кислого отвердителя, %	pH
На связующем ПН-1	—	7—8
На связующем ЭД	—	7—8
ФАМ	20	4,5—5
	30	3,8—4

В полимербетонах ФАМ, испытанных в воздушно-сухих условиях, коррозии арматуры не наблюдалось. В жидких средах обнаружено поражение стальной арматуры независимо от вида среды. Однако величина коррозионного поражения колеблется в очень широких пределах и зависит от следующих причин: состава полимербетона, толщины защитного слоя и температуры агрессивной среды.

Испытания показали, что с увеличением толщины защитного слоя происходит существенное замедление коррозионных процессов стальной арматуры, а с повышением температуры агрессивной среды коррозионные

процессы протекают более интенсивно (табл. 67), так как при этом повышается скорость диффузии жидких сред через защитный слой полимербетона.

Таблица 67. Коррозия стальной арматуры в тяжелом полимербетоне ФАМ

Агрессивная среда	Толщина защитного слоя, мм	Продолжительность испытания, мес.	Площадь коррозии, %	Потеря массы, г/м²	Скорость коррозии г/м²·ч·10⁴	Наибольшая глубина коррозии, мкм
10%-ный раствор H_2SO_4 $t=18—20°C$	15	6	—	0,9	0	—
		18	30	13,3	10,4	36
	20	6	—	1	0	—
		18	5	4,8	3,7	—
	30	6	—	0,9	0	—
		18	—	0,9	0	—
	35	6	—	1	0	—
		18	—	0,9	0	—
10%-ный раствор H_2SO_4 $t=50°C$	15	6	20	11,4	26,4	42
		18	70	27,3	18,5	88
	20	6	10	7,2	16,5	80
		18	30	22,6	17,8	90
	30	6	—	3,2	7,4	—
		18	25	14,2	13	86
	35	6	—	1,8	4,1	—
		18	20	10,8	10,5	70

В полимербетонах с кислыми отвердителями существенное влияние на коррозию арматуры в жидких агрессивных средах оказывает вид наполнителей и заполнителей. Наиболее высокими защитными свойствами по отношению к арматуре обладают полимербетоны на гранитном и андезитовом наполнителях и заполнителях. Введение в состав полимербетонов пористых заполнителей приводит к некоторому увеличению коррозии арматуры.

Исходя из опасения, что у полимербетонов на пористых заполнителях коррозия арматуры будет проходить значительно интенсивнее, чем у тяжелых полимербетонов, длительность испытаний арматуры в образцах полимербетонов на пористых заполнителях была увеличена до 36 мес. Испытания показали (табл. 68), что при одинаковых условиях агрессивного воздействия скорость коррозии стальной арматуры у термообработанных об-

разцов в среднем на 18—30% меньше соответственно для толщин защитного слоя 25 и 15 мм, чем у полимербетонов, отверждаемых в нормальных условиях.

Таблица 68. Коррозия стальной арматуры в легком полимербетоне ФАМ на аглопорите

Агрессивная среда	Режим твердения	Толщина защитного слоя, мм	Проницаемость, мм/год	Потеря массы, г/м²
10%-ный раствор H_2SO_4	Нормальный	15	0.0031	66
$t=18—20°C$		25	0,0017	28
	Термообработка	35	0,0012	11,9
		15	0,0027	53,3
		25	0.0012	19
30%-ный раствор H_2SO_4	Нормальный	15	0.0013	10,2
		25	0	0,46
		35	0	0,5
$t=18—20°C$	Термообработка	15	0.0011	8,45
		25	0	0,5

Скорость коррозии у полимербетонов ФАМ на аглопоритовом щебне и кварцевом песке в 1,5 раза ниже, чем у полимербетонов ФАМ на аглопоритовом щебне и пористом песке.

При испытании армированных образцов третьего состава (табл. 66) в 30%-ном растворе серной кислоты в течение 3 лет у арматурных стержней с толщиной защитного слоя 25 и 35 мм обнаружены слабые следы коррозии металла ($\sim$0,5 г/м²).

Такая незначительная величина коррозионного разрушения после 3 лет испытаний в весьма жестких условиях убедительно показывает, что полимербетоны ФАМ на пористых заполнителях при правильно подобранном составе также обеспечивают вполне надежную защиту арматуры.

Наибольшему разрушению подвергается стальная арматура в полимербетонах при наличии в их составе графита, хотя стойкость самих полимербетонов с графитом весьма высока. Это объясняется тем, что графит в сочетании с арматурной сталью образует электрохимическую пару, в которой графит является катодом, а сталь — активным анодом. Коррозия протекает в основном за счет образования локальных микроэлементов на поверхности арматуры, приводя к интенсивной язвенной коррозии и,

в конечном итоге, к полному разрушению арматурной стали.

Результаты испытаний свидетельствуют, что в воздушно-сухих и атмосферных условиях среда полимербетонов, в том числе при использовании кислых отвердителей, не влияет на прочность стеклопластиковой арматуры. Через 18 мес испытаний $K_{ст}$ практически не снизился.

При испытании полимербетонных образцов со стальной и стеклопластиковой арматурой в жидких агрессивных средах было установлено, что полимербетонные образцы, армированные стальной арматурой, имеют большие повреждения. Это объясняется нарушением сплошности полимербетона продуктами коррозии стали, которые образуются на поверхности арматуры с увеличением ее объема и создают значительные расклинивающие усилия. После испытания полимерных образцов в жидких средах снижение прочности стеклопластиковой арматуры менее значительно, чем под действием щелочной среды в цементных бетонах.

При испытании полимербетонных образцов, армированных стеклопластиковой арматурой, в среде электролизных ванн было установлено, что стойкость такой арматуры, обладающей диэлектрическими свойствами, значительно выше, чем стальной.

Таким образом, существующие в настоящее время полимербетоны по виду отвердителей можно разбить на три основные группы (см. табл. 4, глава 1): отверждаемые различными кислотами; отверждаемые перекисями; отверждаемые аминами и щелочами.

У третьего вида полимербетонов стальная арматура находится в наиболее благоприятных условиях, так как щелочная среда отвердителя должна способствовать пассивации стали, а высокая плотность полимербетона достаточно надежно защищает ее от контакта с агрессивными средами. В наименее благоприятных условиях будет находиться арматура в полимербетонах, отверждаемых различными кислотами. Вторая группа полимербетонов занимают по этим признакам промежуточное положение (табл. 69).

Принятая нами классификация полимербетонов по виду отвердителя и стойкости арматуры в зависимости от вида отвердителя и вида наполнителя и заполнителя позволяет прогнозировать поведение арматуры и в зависимости от условий эксплуатации более правильно выби-

Таблица 69. Классификация полимербетонов по виду отвердителя и стойкости арматуры

Отвердитель	Стойкость арматуры в зависимости от вида наполнителей и заполнителей			
	кислые породы (граниты и др.)	средние породы (андезит и др.)	пористые	углеграфитовые
Кислоты	Хорошая	Хорошая	Удовлетворительная	Неудовлетворительная
Полиамиды и щелочи	»	»	Хорошая	Удовлетворительная
Перекисн	»	»	»	»

рать вид полимербетона в каждом конкретном случае.

Прямыми коррозионными испытаниями было установлено, что коррозия стальной арматуры начинается через некоторое время (время запаздывания) после контакта армополимербетона с агрессивной жидкостью. При этом скорость коррозии можно условно разделить на три области. В первой области наблюдается увеличение скорости коррозии в связи с диффузионным накоплением агрессивной жидкости и увеличением ее концентрации у поверхности металла.

Для второй области характерно снижение во времени скорости коррозии, что связано с возрастанием электрохимического торможения коррозионного процесса за счет образования плотного слоя продуктов коррозии на арматуре и экранирования ими поверхности металла.

Третья область, характерная в основном для полимербетонов низкой стойкости и для малых толщин защитного слоя, — область вновь возрастающей скорости коррозии за счет язвенного поражения арматуры.

Для полимербетонов с графитовым наполнителем характерно отсутствие второй области. У полимербетонов на гранитном заполнителе и андезитовом наполнителе отсутствует третья область. Для таких полимербетонов при толщине защитного слоя 30 мм и постоянном действии 10%-ной серной кислоты при 20°С скорость коррозии во второй области составляет примерно 0,003—0,004 мм/ /год. При такой скорости коррозии арматура может вполне надежно эксплуатироваться не менее 25 лет.

Глава 9. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

9.1. Механизм разрушения полимерных материалов

Сопоставляя экспериментальные данные, характеризующие кратковременную и длительную статическую прочность, ползучесть, деформации вязкого течения, остаточные деформации, длительную прочность полимербетонов при многократных пульсирующих нагрузках и т. д., можно обнаружить общие закономерности для всех видов механических испытаний и режимов нагружения. Например, при быстром загружении до определенного уровня напряжений и разгружении наблюдается прямая зависимость между напряжениями и деформациями, причем в полимербетоне отсутствуют остаточные деформации. При длительном приложении сравнительно малых нагрузок деформации затухают, при больших — вначале затухают, а затем ускоренно возрастают. Можно предположить, что общность этих закономерностей является проявлением некоторого единого физического механизма, связанного с процессами изменения структуры материала при загружении.

Аналогия кривых ползучести при длительном статическом и многократном пульсирующем загружении на разных уровнях дает основание считать, что механизм разрушения в обоих случаях имеет общую физико-механическую природу. Знание этой природы дало бы возможность объяснить временные и деформативные явления с единой точки зрения и более уверенно прогнозировать поведение материала с учетом характера и истории нагружения.

Известно, что с точки зрения механики деформирования существуют два типа полимеров [48, 49, 71] — линейные и пространственно сшитые.

К линейным полимерам относится большинство термопластичных полимерных материалов, деформации ползучести которых складываются из упругих a, высокоэластических b и вязких c деформаций (рис. 43). При этом основную часть общей деформации составляют деформации высокоэластическая и вязкого течения, а упругая деформация заметно проявляется только при быстром загружении или относительно низких температурах. Полимеры этого типа не имеют равновесной деформации, так как под действием постоянных внешних нагрузок вы-

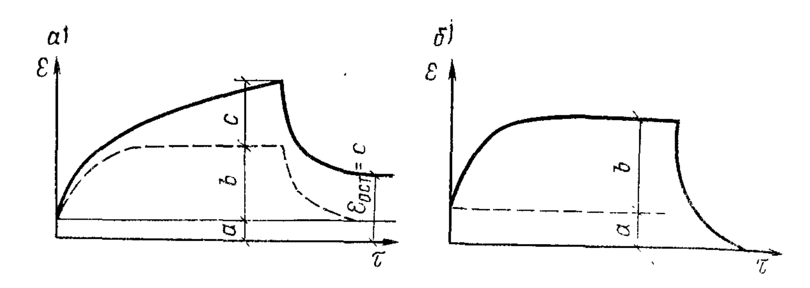


Рис. 43. Характерные кривые деформаций термопластичных (*а*) и термореактивных (*б*) полимеров

сокоэластические деформации экспоненциально затухают, а деформации вязкого течения необратимо увеличиваются пропорционально времени загружения. При разгрузке высокоэластические деформации восстанавливаются во времени, а значение остаточных деформаций определяется деформацией вязкого течения [49, 71].

К пространственно сшитым полимерам принадлежит большинство термореактивных смол. Макромолекулы этих полимеров имеют общую пространственную сшивку, и полимерное изделие, по существу, представляет собой единую гигантскую молекулу. Если это верно, то деформации ползучести у этих полимеров проявляются только в результате упругих и высокоэластических деформаций. Для полимеров этого типа должны быть характерны только обратимые деформации и отсутствие остаточных деформаций после разгрузки (см. рис. 43, *б*).

На основании этих положений в [149] отмечается, что равновесная деформация и вязкое течение взаимоисключают друг друга: либо материал имеет равновесную деформацию, тогда нет вязкого течения и вызываемых им остаточных деформаций (пространственно сшитые полимеры), либо в материале есть вязкое течение и вызываемые им остаточные деформации, но тогда для него не существует равновесной деформации (линейные полимеры). Проявление у сшитых полимеров остаточных деформаций может быть объяснено только частичным разрушением поперечных связей.

Однако даже теоретически трудно предположить возможность полной пространственной сшивки всех макромолекул в блоке полимера. В реальных системах степень полимеризации олигомеров в лучшем случае составляет 97—98%, а практически не более 95—96%. В крупногабаритных изделиях, характеризуемых значительными

температурными перепадами по сечению в процессе отверждения, суммарная степень полимеризации оказывается еще ниже. К этому необходимо добавить, что для многих термореактивных смол отверждение происходит в присутствии катализаторов, которые не вступают в химические соединения с молекулами полимера, но остаются в объеме материала.

Поэтому естественно предположить, что в таких системах пространственно сшитые молекулы могут чередоваться с непрореагировавшими молекулами олигомера и включениями катализаторов. В этом случае сшитые полимеры могут иметь ограниченные деформации вязкого течения без разрушения поперечных связей, а их значения будут определяться объемом вязкой фазы в блоке полимера.

Разрушение большинства реальных материалов вызывается постепенным возникновением и развитием микротрещин. Вопрос этот рассматривался в работах П. А. Ребиндера, И. Н. Ахвердова, С. Н. Журкова, М. И. Бессонова, Н. В. Михайлова, А. И. Слуцкера, В. С. Куксенко, В. Е. Гуля и многих других авторов. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал, на основании которого предложены различные гипотезы кинетики разрушения материалов. Однако до сих пор нет единого мнения о физической сущности разрушения [24, 35, 49, 53].

Так, с помощью оптической микроскопии было установлено, что микротрещины образуются по всему объему полимерного материала спустя некоторое время после его загружения независимо от приложенной нагрузки. При выдержке образца под нагрузкой образуются новые трещины, а старые разрастаются. Микротрещинообразование является процессом необратимым, длительный отдых материала после разгружения не приводит к «залечиванию» трещин, и после очередного загружения они снова начинают расти.

В ряде работ показано, что в вершине трещины разгруженного образца идет процесс самозалечивания, приводящий к увеличению прочности за время «отдыха». Прочность увеличивается с повышением температуры, и особенно резко вблизи температуры стеклования и текучести полимера.

Весьма интересные исследования кинетики образования и развития субмикроскопических трещин выполнены акад. С. Н. Журковым и его сотрудниками. С помощью

метода рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами были обнаружены мельчайшие трещины при одноосном растяжении полимеров, имеющие форму дисков диаметром от нескольких десятков до сотен ангстрем и ориентированные плоскостями перпендикулярно оси нагружения. Эксперименты показали, что при постоянном напряжении субмикроскопические трещины зарождаются весьма неравномерно: вначале скорость их образования очень велика, с течением времени она постепенно затухает, а с ростом нагрузки увеличивается по экспоненциальному закону.

Общая концентрация трещин перед разрушением независимо от вида полимера и нагрузки имеет практически одно и то же значение, равное $10^{14}—10^{15}$ см$^{-3}$. При этой концентрации и обнаруженных размерах трещин появляется возможность такого их сближения, когда $a/L \leqslant 3$, где a — расстояние между ближайшими концами трещин, L — длина (диаметр) трещины.

Теоретические расчеты показывают [118], что под действием растягивающих напряжений при отношении $a/L<3$ происходит слияние мелких трещин в более крупные вследствие разрыва перемычек между ними. Этот процесс слияния трещин, случайно возникших в каком-то месте, и оказавшихся близко расположенными друг от друга, начнет ускоряться и в результате приведет к возникновению магистральной трещины и разрыву образца.

К сожалению, все испытания авторы проводили в основном на полимерах, относящихся к первой группе, и при сравнительно высоких напряжениях (от 60 до 200 МПа). Поэтому характер возникновения и развития трещин у пространственно сшитых полимеров и при малых напряжениях оказался недостаточно выясненным.

При изучении кинетики разрушения отвержденных ненаполненных термореактивных смол под действием усадочных напряжений нами также были обнаружены чешуйчатые микро- и макротрещины, имеющие правильную форму дисков, которые, прорастая, могут наблюдаться даже невооруженным глазом (рис. 44). По всей вероятности при соответствующем уровне напряжений механизм разрушения таких полимеров аналогичен ранее описанному.

Следует отметить практически полное отсутствие работ, связанных с изучением механизма процесса разрушения высоконаполненных полимерных материалов на основе термореактивных смол.



Рис. 44. Чешуйчатые трещины, возникающие в призмах из полиэфирной смолы ПН-1 в результате внутренних напряжений

9.2. Совместная работа синтетического связующего и наполнителя

Известно, что высокие показатели физико-механических свойств наполненных полимерных композиций могут быть получены при условии достаточной прочности адгезионных связей синтетического связующего с поверхностью наполнителей. Прочность адгезионных связей многих термореактивных смол с поверхностью минеральных наполнителей (силикаты, карбонаты и др.) может достигать 10—15 МПа [6, 83].

Исходя из этих предпосылок, некоторые исследователи считают, что при напряжениях в связующем, превышающих прочность адгезионных связей, происходит отслоение полимерной оболочки-матрицы от поверхности наполнителя, и тогда разрушающие напряжения определяются только напряжениями, возникающими в оставшемся сечении полимера. Однако экспериментальные исследования кинетики развития деформаций и характера разрушения при различных режимах нагружения не подтверждают принятых предпосылок.

Диаграммы $\sigma — \varepsilon$, записанные шлейфовым осциллографом [61, 82] при быстром нагружении образца со скоростью более 60 МПа в 1 мин, доказывают наличие линейной зависимости между σ и ε до определенного уровня напряжений ($\sigma<R_к$). При $\sigma<R_к$ после первого цикла быстрого нагружения и разгружения обнаружены незначительные остаточные деформации, при семикратном повторении таких циклов остаточных деформаций не наблюдалось (рис. 45). Это дает основание предположить, что при подобных режимах нагружения адгезионные связи между связующим и наполнителем не нарушаются, и наполнитель, принимая на себя соответствующую на-

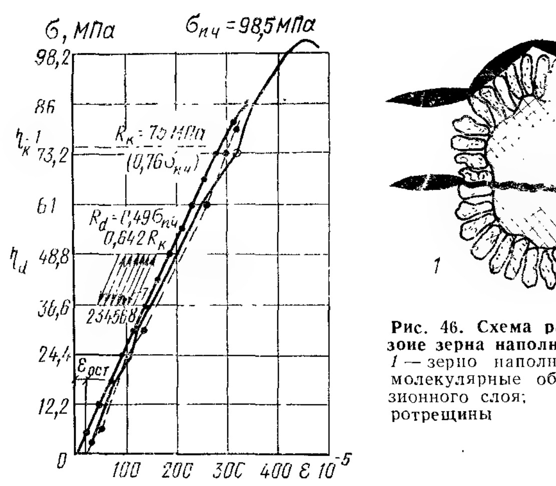


Рис. 45. Деформации при кратковременном нагружении и разгружении (по осциллограмме)

Рис. 46. Схема развития трещин в зоне зерна наполнителя
1 — зерно наполнителя; *2* — надмолекулярные образования адгезионного слоя; *3* — микро- и макротрещины

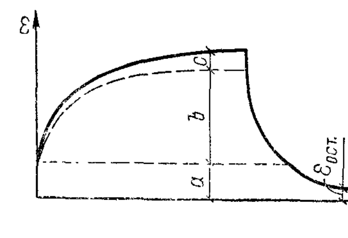


Рис. 47. Характерная кривая деформации полимербетонов на основе термореактивных смол
а — упругая деформация; *в* — высокоэластическая деформация; *с* — ограниченная деформация вязкого течения

грузку, деформируется совместно с полимерной оболочкой-матрицей пропорционально своему модулю упругости (например, для полиэфирной смолы ПН-1 модуль упругости составляет примерно $2{,}5 \cdot 10^3$, а для кварцевого песка — $5 \cdot 10^4$ МПа).

Выполненные с помощью оптического и электронного микроскопа исследования образцов, наполненных такими прочными наполнителями, как кварц, гранит, андезит и др., не обнаруживали нарушения адгезионных связей связующего с поверхностью наполнителя. Во всех случаях при испытаниях на одноосное растяжение, растяжение раскалыванием, изгиб и сжатие разрушение происходило с разрывом наполнителей и по дефектным местам в объеме полимера. При этом неразрушенные частицы наполнителя, выходящие на поверхность разлома, всегда оказываются покрытыми полимерным чехлом.

Таким образом, прямые опыты не подтвердили су-

ществующей точки зрения и показали, что при любых напряжениях, возникающих в наполненных полимерных композициях, в том числе и в полимербетонах, такие системы работают как единое целое вплоть до разрушения без нарушения адгезионных связей между связующим и зернами наполнителей и заполнителей. Следовательно, у большинства видов полимербетонов прочность адгезионных связей всегда оказывается выше прочности наиболее часто применяемых наполнителей и заполнителей и когезионной прочности полимера. Эти положения хорошо согласуются с данными [28, 134] и многих других.

Условия для разрывов связей между молекулами полимера и последующего образования субмикроскопических и микроскопических трещин в наполненных полимерных композициях на основе термореактивных смол существенно отличаются от условий, характерных для полимеров первой группы или ненаполненных реактопластов. В этом случае разрывы химических связей и образование субмикроскопических трещин наблюдаются прежде всего в дефектных местах, находящихся в объеме полимера на значительном удалении от поверхности наполнителя. Слияние мелких трещин в более крупные в результате разрыва перемычек между ними будет происходить в более сложных условиях, так как рано или поздно вершины этих трещин попадут в зону более упорядоченных структур вблизи поверхности наполнителя. Дальнейшее увеличение такой трещины может происходить или вокруг поверхности наполнителя, или путем разрыва полимерного чехла и самого наполнителя (рис. 46), что и подтверждается прямыми наблюдениями характера излома наполненных композиций. Как в первом, так и во втором случаях работа, затраченная на разрушение в зоне наполнителя, увеличивается, что служит дополнительным доказательством проявления эффекта упрочнения полимеров минеральными наполнителями.

Деформирование наполненных полимерных композиций на основе термореактивных смол под действием внешне приложенных усилий можно представить следующим образом. В первый момент приложения нагрузки в материале возникнут упругие деформации, затем начнут проявляться ограниченные деформации вязкого течения, пропорциональные количеству вязкой фазы, и высокоэластические деформации (рис. 47). До тех пор, пока не будут закончены деформации вязкого течения, трудно предположить, что в материале могут возникнуть микро-

разрушения. Если такие микроразрушения и возникнут, то они будут носить сублокальный характер, не определяющий поведения материала под нагрузкой. Только после окончания вязкого деформирования в материале могут проявиться процессы микроразрушения, которые, достигнув критического значения, приведут к его разрушению.

Так как деформации вязкого течения необратимы, то отсюда должно вытекать два следствия: 1) после снятия нагрузки полимербетонные образцы могут иметь остаточные деформации, не связанные с процесссами микроразрушения; 2) при последующем нагружении при сжатии или при изгибе таких образцов должен наблюдаться эффект уплотнения и некоторого упрочнения, и при одинаковых повторных нагрузках деформации этих образцов должны быть меньше на величину деформации вязкого течения.

Экспериментальные исследования достаточно убедительно подтверждают описанный механизм деформирования и процесс разрушения полимербетонов.

Исследования деформаций полимербетонных призм размером 100×100×400 мм при ступенчатом испытании на сжатие, выполненные Ф. А. Лучининой и Г. К. Соловьевым, показывают, что уже при сравнительно небольших нагрузках достаточно четко проявляется эффект уплотнения.

Зависимость изменения объема $\Delta Q=[-\Delta\varepsilon_{п.прод}(2\Delta\varepsilon_{п.попер})]10^5$ от приложенной нагрузки в процессе уплотнения представлена на рис. 48, *а* ($\Delta\varepsilon_{п.попер}$ и $\Delta\varepsilon_{п.прод}$) — приращение полных поперечных и продольных деформаций.

В этом случае участок кривой AB наглядно отражает уменьшение объема полимербетона, т. е. уплотнение материала, а затем появление и развитие микротрещин приводит к увеличению объема. При этом характерно практически полное совпадение $R_т^0$ и $R_т^v$, определяемых по скорости прохождения ультразвука и по изменению объема ΔQ полимербетонных образцов в процессе испытаний.

При исследовании длительной прочности и деформативности двухслойных балок, верхняя часть которых выполнена из цементного бетона, а нижняя из полимербетонов на эпоксидной и полиэфирной смоле, В. В. Фридман отмечает, что при повторном загружении таких балок

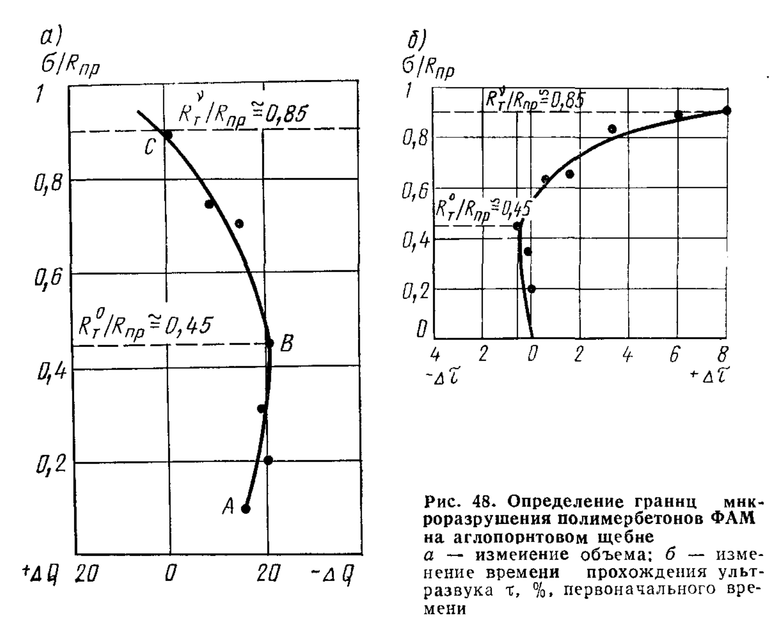


Рис. 48. Определение границ микроразрушения полимербетонов ФАМ на аглопоритовом щебне
а — изменение объема; *б* — изменение времени прохождения ультразвука τ, %, первоначального времени

полные деформации уменьшаются [142]. Таким образом, экспериментальные данные полученные в НИИЖБе, и исследования других авторов [142, 149] убедительно отражают проявление двух процессов, протекающих в полимербетонах под нагрузкой. Вначале в основном за счет деформации вязкого течения полимербетон уплотняется, а затем на определенном уровне напряжений появляются и развиваются микротрещины, что приводит к увеличению объема материала и последующему его разрушению.

9.3. Температурно-временная зависимость длительной прочности полимербетонов

Применение полимербетонов в качестве несущих конструкций промышленных зданий и сооружений в условиях воздействия различных агрессивных сред не только рациональное и экономически оправданное, но в некоторых случаях и единственно возможное решение. В то же время широкое внедрение в практику строительства полимербетонов сдерживается рядом причин, главными из которых являются отсутствие надежной и практически

удобной оценки длительной прочности и деформационных характеристик полимербетонов и методов расчета несущих конструкций на их основе.

Специфические свойства полимерных материалов определяют всю сложность разработки единой теории и методов расчета длительной прочности и деформативности конструкционных элементов на их основе [28, 48, 71, 100, 145].

Известно, что реальная прочность большинства технических материалов на несколько порядков ниже теоретической, рассчитанной исходя из сил межмолекулярного взаимодействия. Объяснение этого расхождения впервые было дано А. Гриффитом. Он предположил наличие в твердом теле зародышевых трещин и показал, что напряжения в их вершинах совпадают с теоретической прочностью материала, а средние напряжения, приложенные к материалу в момент разрушения, являются мерой его технической прочности.

На основании этих представлений была предложена статистическая теория хрупкой прочности. Однако в соответствии с этой теорией трудно объяснить зависимость прочности от продолжительности действия нагрузки и составить представление о критическом характере разрушения. В более поздних работах показано, что полимерные материалы разрушаются в результате процесса, развивающегося непрерывно во времени, а время до полного разрушения в значительной степени зависит от продолжительности действия нагрузки и температуры среды.

Для определения длительной прочности полимерных материалов, имеющих хрупкий разрыв, С. Н. Журков предложил уравнение:

$$\tau = \tau_0 \, e^{U_0 - \gamma\delta/(K\tau)}, \qquad (62)$$

из которого вытекает, что при постоянной температуре

$$\delta = \delta_0 - \mathrm{const} \lg \tau/\tau_0 , \qquad (63)$$

где τ — время до разрушения материалов при напряжении σ; U_0 и τ_0 — константы, характеризующие материалы; γ — структурный коэффициент; T — абсолютная температура; K — универсальная газовая постоянная; σ_0 — абсолютный предел прочности полимерного материала, $\sigma_0 = U_0\gamma$.

Уравнение (63) показывает, что прочность существенно зависит от времени действия приложенной нагрузки: чем больше это время, тем меньше конечная прочность.

Из формулы (62) следует, что с повышением температуры прочность полимеров также падает. При заданном времени действия приложенной силы влияние температуры до определенного предела носит линейный характер:

$$\delta = \delta_0 - \mathrm{const}\, T. \qquad (64)$$

Хотя зависимость (62) и позволила избежать противоречий, характерных для статистической теории прочности, однако она не лишена и некоторых недостатков. Если $\sigma \to 0$, длительная прочность образца ограничена, а если $\sigma = \sigma_0 = U_0/T$, длительная прочность оказывается независимой от температуры, что нарушает физический смысл формулы (62). В [29, 46] дана теоретическая зависимость, освобождающая формулу (62) от физических парадоксов.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что величина τ_0 лежит в пределах от 10^{-12} до 10^{-13} (табл. 70). Это значение очень близко к периоду колебаний атомов в твердом теле. Поэтому при прогнозировании длительной прочности константу τ_0, как правило, можно не определять. Отсюда вытекает весьма важный вывод о том, что длительная прочность при прочих равных условиях характеризуется лишь двумя коэффициентами U_0 и γ, которые можно назвать константами материала. Следовательно, для прогнозирования долговечности полимербетонов необходимо экспериментально определить эти коэффициенты.

Таблица 70. Константы полимерных материалов и полимербетонов на основе КФ-Ж и ПН-1

Материал	τ_0, С	U_0, кДж/моль	γ, кДж/(моль·Н)
Капроновое волокно	10^{-12}	189	18
Полипропилен	10^{-13}	235	26,9
Полистирол	10^{-13}	235	—
Поливинилхлорид	10^{-13}	202	24,8
Полиметилметакрилат	10^{-13}	130	—
Полимербетон на КФ-Ж	10^{-13}	—	—
Полимербетон на ПН-1	10^{-13}	149	440—490

Приведенные выше формулы, характеризующие длительную прочность, справедливы только в том случае, если у исследуемых материалов закончились все физико-

химические превращения и они обладают стабильными свойствами.

В процессе отверждения крупногабаритных полимербетонных изделий и конструкций в материале возникают значительные температурные и временные усадочные внутренние напряжения, приводящие в некоторых случаях к нарушению его монолитности. Положение усугубляется тем, что такие конструкции предназначены для использования в условиях воздействия различных агрессивных сред, которые, в свою очередь, нарушают стабильность структурного состояния материала. Поэтому необходимо подробнее рассмотреть физическую сущность математического выражения температурно-временной зависимости прочности таких материалов.

Известно, что в стабильных температурно-влажностных условиях для каждого вида материала и характера напряженного состояния все члены, входящие в формулу (62), кроме структурного коэффициента γ, имеют однозначное конкретное значение. Структурный коэффициент $\gamma=\beta\omega$ (ω — флуктуационный объем элементарного акта разрушения, β — коэффициент концентрации напряжений) характеризует структурное состояние материала и равномерность распределения напряжений внешнего силового поля. Коэффициент β, в свою очередь, зависит не только от температуры, но и от приложенного напряжения, так как эти параметры определяют скорость релаксационных процессов. Таким образом, даже в стабильных условиях коэффициент β изменяет свое значение.

Например, начальное отверждение натурных конструкций из полимербетонов во многих случаях происходит при обычной температуре окружающей среды, т. е. в изотермических условиях с выделением значительного количества теплоты в окружающую среду. В этом случае в начальный момент по всему сечению изделия имеется равномерное температурное поле θ_0 (рис. 49, *а*). С началом процесса отверждения вследствие экзотермического саморазогрева, теплообмена с окружающей средой и относительно низкой теплопроводности полимербетонов температурное поле становится неравномерным по сечению с максимумом в центре сечения (рис. 49, *б*). По мере развития процессов полимеризации (или поликонденсации) этот эффект усиливается и разность температур Δt между наружными поверхностями изделия и его центром быстро возрастает (рис. 49, *в*).

С повышением температуры изделие должно расширяться в результате температурных деформаций. Образование в процессе полимеризации химических связей сопровождается развитием усадочных деформаций. Естественно предположить, что к моменту достижения максимальных температур эпюры внутренних напряжений будут выглядеть так, как это показано на (рис. 50), и температурные напряжения будут компенсироваться усадочными напряжениями. Однако опыт показывает, что в ряде случаев разрушение происходит под действием температурных напряжений.

В работе [105] установлено, что усадочные деформации запаздывают и отстают по времени от температурных деформаций. Отсюда вытекают весьма важные следствия: 1) усадочные деформации развиваются несколько позже температурных; 2) при высоких температурах экзотермического саморазогрева температурные деформации и соответствующие им внутренние напряжения могут приводить к нарушению монолитности изделий; 3) несовпадение по времени температурных и усадочных внутренних напряжений позволяет определять их раздельно.

Таким образом, нельзя допустить, чтобы в реальных конструкциях в процессе формования и отверждения возникали высокие температуры и соответствующие им температурные напряжения. До начала организации выпуска каждого изделия или конструкции необходимо предварительно определять максимально возможные температурные напряжения. Формулы для определения температурных напряжений известны. Однако при выводе указанных формул предполагалось, что модуль упругости и коэффициент температурных деформаций материала остаются постоянными.

Нелинейное распределение температуры по сечению изделия, переменные модуль упругости и коэффициент температурных деформаций, наличие релаксационных процессов настолько усложняют предложенную методику расчета, что ее практически невозможно использовать для расчета температурных напряжений полимербетонных конструкций.

Нами показано, что модуль упругости полимербетонов существенно зависит от температуры и может быть описан экспоненциальной зависимостью:

$$E_t = (1 - e^{\alpha t}), \tag{65}$$

7 Зак. 251

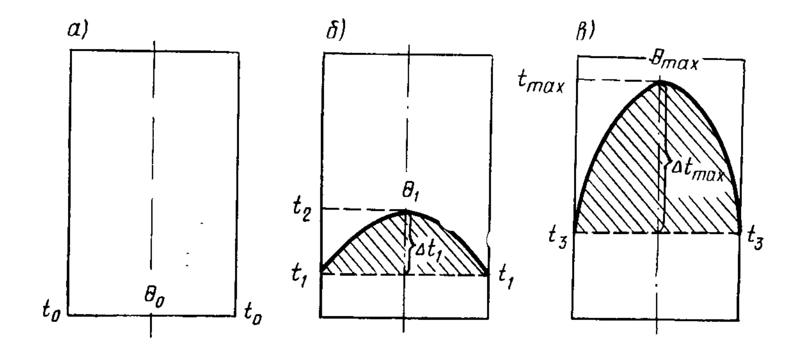


Рис. 49. Распределение температуры саморазогрева по сечению изделия

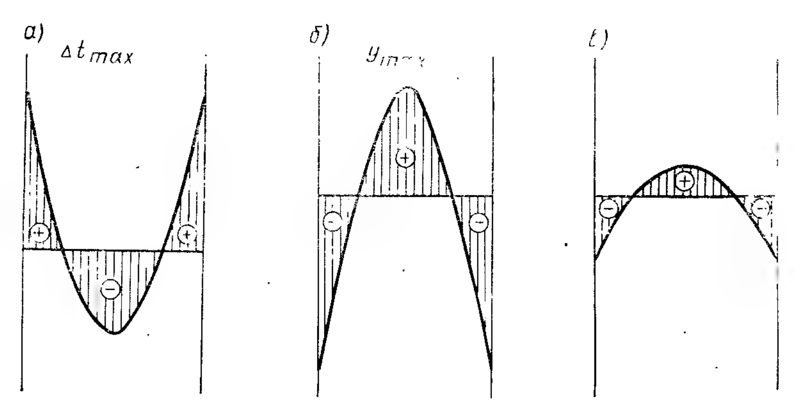


Рис. 50. Эпюры внутренних напряжений по сечению изделия
а — под действием температурных деформаций; *б* — то же, усадочных; *в* — суммарная эпюра внутренних напряжений

где E_t — модуль упругости полимербетона при нормальной температуре; α — коэффициент, для полиэфирных и фурановых смол $\alpha=0{,}055$; t — температура полимербетона.

Исследования свидетельствовали, что в пределах от нуля до 100°С кратковременная прочность и модуль упругости полимербетонных призм уменьшаются пропорционально повышению температуры. Следовательно, в процессе отверждения полимербетонов предельное значение модуля упругости характеризуется температурой саморазогрева и не может быть выше соответствующего модуля упругости для отвержденных образцов.

Коэффициент температурных деформаций полимербетона при изменении температуры от 20 до 100°С также изменяется линейно в пределах $19\cdot10^{-4}$—$13\cdot10^{-4}$.

На основании статистической обработки результатов испытаний нами предложена сравнительно простая формула, позволяющая с достаточной для практических целей точностью определять максимальные температурные напряжения:

$$\delta_t = (E_0 - K\,t_{\text{мак}})\,10^3\,(\alpha\,t_{\text{мак}} - \alpha\,t_1)\,\psi/(1-\mu), \qquad (66)$$

где σ_t — максимальные температурные напряжения; E_0 — модуль упругости при 0°С; K — коэффициент пропорциональности, $K=0{,}9$ Па·°С; t_1 и $t_{\text{мак}}$ — температура саморазогрева соответственно на поверхности и в центре сечения; α — коэффициент температурных деформаций; μ — коэффициент Пуассона, $\mu=0{,}22...0{,}275$; ψ — коэффициент релаксации температурных напряжений, 0,6...0,7.

Таким образом, изменения структурного состояния полимербетонов могут быть учтены только в том случае, если коэффициент β будет отражать алгебраическую сумму всех напряжений, возникающих в материале:

$$\beta = \beta_1 + \delta_t + \delta_y + \delta_в\,, \qquad (67)$$

где β — суммарный коэффициент концентрации напряжений; β_1 — напряжения от внешних силовых нагрузок; σ_t; σ_y; σ_b — напряжения соответственно температурные, усадочные и влажностные.

Следовательно, в структурный коэффициент γ должен входить суммарный коэффициент β.

Меньшей однородностью и значительными собственными напряжениями можно, по всей вероятности, объяснить то, что коэффициент γ для полимербетонов более чем на порядок выше аналогичных величин для ненаполненных термопластичных материалов (см. табл. 70).

Уравнение (62) можно записать в виде:

$$\delta = U_0/\gamma - (K\,T/\gamma)\ln(\tau/\tau_0). \qquad (68)$$

При условии $T=T_i=\text{const}$ из выражения (68) следует, что действующие в материале напряжения линейно связаны с логарифмом долговечности материала. Таким образом, для прогнозирования долговечности материала в условиях совместного воздействия нагрузки и температуры необходимо определять величины U_0 и γ.

С точки зрения кинетической концепции прочности, процесс разрушения при совместном воздействии нагрузки и агрессивной среды надо рассматривать как процесс, развивающийся в материале во времени. Поэтому характеристикой разрушения может быть скорость накопления микроразрушений от нагрузки $V_н$ и от действия агрессивной среды $V_а$. Результирующая скорость разру-

7* Зак. 251

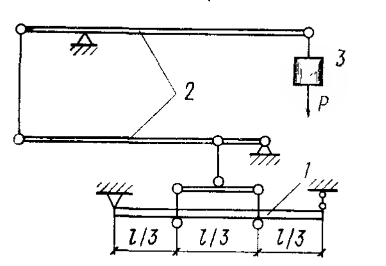


Рис. 51. Установка для испытания полимербетонов на длительную прочность при изгибе
1 — образец; *2* — рычаги; *3* — груз

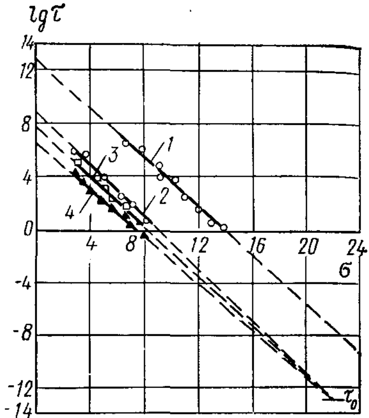


Рис. 52. Изменение долговечности в зависимости от напряжений и температуры
1 — легкий полимербетон ПН-1 при 20°С; *2, 3* и *4* легкий полимербетон КФ-Ж при 20, 60 и 80°С соответственно

шения $V_{сум}$ в каждый момент времени τ в первом приближении можно определить по формуле:

$$V_{сум}(\tau) = V_н(\tau) + V_а(\tau), \qquad (69)$$

где $V_н(\tau)$ — скорость разрушения материала от действия нагрузки; $V_а(\tau)$ — скорость разрушения материала от действия агрессивной среды.

Предположение, что результирующая скорость разрушения определяется суммой скоростей от каждого воздействия в отдельности, является наиболее простым, однако оно не подтверждается экспериментальными данными.

Для соответствующих долговечностей имеем

$$1/\tau_{сум} = 1/\tau_н + 1/\tau_а \text{ или } \tau_{сум} = \tau_а\,\tau_н/(\tau_а + \tau_н). \qquad (70)$$

Экспериментальное определение долговечности полимербетонов под действием нагрузки и температуры окружающей среды при растяжении при изгибе проводилось на специальных установках (рис. 51). Варьируя нагрузку и температуру с помощью специального приспособления, прослеживали изменение долговечности в широких пределах от секунд до нескольких месяцев.

Полученные экспериментальные данные в координатах $\lg\tau - \sigma$ приведены на рис. 52. Их математическая обработка показала наличие линейной связи как при растяжении, так и при изгибе. Уравнения связи для рассматриваемых полимербетонов приведены в табл. 71.

Экстраполяция зависимостей $\lg\tau - \sigma$ для полимербе-

Таблица 71. Основные константы исследованных полимербетонов

Показатель	Полимербетон	
	на смоле КФ-Ж (при растяжении)	на смоле ПН-1 (при изгибе)
Уравнения связи		
для $t=20$°С	$\lg\tau = 8{,}9...0{,}98\sigma$	$\lg\tau = 12{,}96...0{,}8\sigma$
для $t=60$°С	$\lg\tau = 7{,}8...0{,}93\sigma$	—
для $t=80$°С	$\lg\tau = 6{,}56...0{,}87\sigma$	—
Энергетический барьер V_0, кДж/моль	130	147
τ_0, с	10^{-13}	10^{-13}
Коэффициент γ, кДж·МПа	6,1	4,2

тона КФ-Ж показывает, что все три прямые пересекаются в одной точке с ординатой $\lg\tau = 13$ или $\tau_0 = 10^{-13}$ с, что не противоречит имеющимся данным (рис. 52).

Зная $\tau_0 = 10^{-13}$ с, можно определить U_0 и γ, входящие в уравнение (62). Из уравнения (62) следует:

$$U_0 = \gamma\delta = 2{,}303\,KT\,(\lg\tau - \lg\tau_0). \qquad (71)$$

Величины, входящие в первую часть уравнения (71), известны, следовательно, для различных значений $U_0 - \gamma\sigma$ можно вычислить σ. Результаты расчета по формуле (71) для состава на КФ-Ж приведены на рис. 53. Найденные величины при различных температурах достаточно хорошо легли на прямую, отвечающую уравнению $U = U_0 - \gamma\sigma$, из которого можно определить U_0 и γ (см. табл. 71).

Получив значения τ_0; U_0 и γ, можно определить долговечность $\tau_н$, пользуясь формулой (70).

В условиях действия агрессивных сред большинство полимерных материалов, в том числе и полимербетоны, с течением времени снижают свою прочность. Изменение прочности полимербетона при растяжении, изгибе в зависимости от времени пребывания в агрессивной среде $\tau_а$ может быть представлено в виде

$$\delta_а/\delta_0 = m\tau_а^n, \qquad (72)$$

где σ_0 — условная прочность при скорости нагружения 0,1– 0,2 МПа в 1 с; $\tau_а$ — время пребывания в агрессивной среде, с; n и m — постоянные, зависящие от вида материала и вида агрессивной среды; $\sigma_а$ — прочность материала после пребывания в агрессивной среде в течение времени τ, МПа.

При этом зависимость (72) применима при $\tau_а \geqslant 30$ сут.

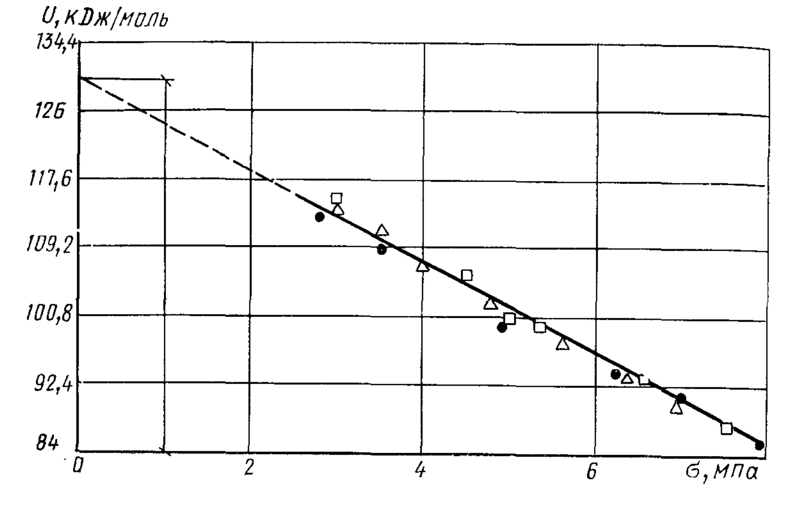


Рис. 53. Зависимость энергии активации от напряжения для полимербетонов КФ-Ж

● □ и △ — результаты получены при 20°С; *2*, *3* и *4* — легкий полимербетон КФЖ при 20°, 60° и 80°С соответственно

Рис. 54. Изменение долговечности полимербетона ПН-1

1 — в H_2SO_4 10%-ной концентрации; *2* — в воде; *3* — в H_2SO_4 30%-ной концентрации; *4* — при действии механической растягивающей нагрузки; *5* — при совместном действии механической нагрузки и H_2SO_4 10%-ной концентрации; *6* — при совместном действии механической нагрузки и воды

На основе формулы (72) долговечность полимербетона в условиях воздействия агрессивных сред и при отсутствии внешних нагрузок можно выразить в виде

$$\tau_a = \sqrt[n]{\delta_a/(m\delta_0)} \,. \qquad (73)$$

Это выражение позволяет, задавшись допустимым снижением прочности материала, вычислить его долговечность в этих условиях.

Для полимербетонов КФ-Ж и ПН-1 были определены

постоянные m и n при воздействии воды и растворов H_2SO_4 10%- и 30%-ной концентрации (табл. 72).

Таблица 72. **Изменение коэффициентов n и m в зависимости от вида агрессивной среды**

Полимербетон	Агрессивная среда	n	m
ПН-1 (при изгибе)	H_2SO_4 10%-ной концентрации	−0.116	4.6
	То же, 30%-ной концентрации	−0.04	1.73
	H_2O	−0.033	11.73
КФ-Ж (при растяжении)	H_2SO_4 10%-ной концентрации	−0.106	4.18
	То же, 30%-ной	−0,143	6.89
	H_2O	−0.089	2,94

Анализируя полученные зависимости суммарной долговечности (рис. 54) от $\tau_н$ и $\tau_а$ следует отметить, что графики суммарной долговечности имеют переломы при некоторых уровнях напряжений $\sigma_{гр}$. В области $\sigma > \sigma_{гр}$ определяющее влияние на долговечность оказывают механические нагрузки, так как $\tau_н \ll \tau_а$, а в области $\sigma < \sigma_{гр}$ определяющее влияние на общую долговечность оказывает агрессивная среда, так как $\tau_н \gg \tau_а$.

Предложенная методика была использована при расчете долговечности полимербетонных колонн подванных эстакад цехов электролиза меди, эксплуатируемых в условиях совместного действия нагрузок, повышенных температур и проливов растворов серной кислоты. Многолетний опыт эксплуатации несущих полимербетонных конструкций доказал правомочность использования данной методики для прогнозирования аналогичных конструкций из различных видов полимербетонов.

Экспериментально-теоретические исследования по определению методики расчета и прогноза долговечности химически стойких полимербетонных конструкций, выполненные в лаборатории полимербетонов НИИЖБа, подтверждаются успешной многолетней эксплуатацией многих конструкций и сооружений из полимербетонов. Так, на Балхашском горно-металлургическом комбинате одна из ванн электролиза меди из полимербетона на связующем ФАМ эксплуатируется около 20 лет и до насто-

ящего времени находится в хорошем состоянии. Так же, как и полимербетонные тротуарные плиты размером 500×500×30 мм на основе полиэфирной смолы ПН-1, уложенные на опытном участке НИИЖБа в 1967 г.

Изготовленные в 1968—1970 гг. 16 полимербетонных травильных ванн размером 2000×1200 мм. Их практически не ремонтировали в течение 10—12 лет (Днепропетровский трубопрокатный завод).

Корецкий В. И. [77], проводя тщательные натурные обследования полимербетонных облицовок водоскатов семи эксплуатируемых гидротехнических сооружений Средней Азии (четыре из них построены в 1962—1964 гг.) установил, что для водозаборных сооружений на предгорных участках рек характерны короткие паводковые периоды, когда через гидросооружения сбрасывается 60—80% годового стока и донных наносов. В межпаводковые периоды сооружения, как правило, свободны от воды, в это время разрушительное действие наносов и воды сменяется атмосферным воздействием и высокой солнечной радиацией.

На основании результатов натурных обследований и испытания кернов, взятых из полимербетонных облицовок после 12—13 лет эксплуатации, были получены убедительные данные о высокой надежности и долговечности полимербетона, воспринимающего весьма жесткие внешние воздействия. Например, на Сары-Курганском, Беш-Алышском, Караспанском и других гироузлах за год проходит 40—100 тыс. м³ наносов со средней крупностью 40—50 мм. При таком интенсивном воздействии наносов полимербетонные облицовки изнашиваются в значительно меньшей степени по сравнению с облицовками из железобетона и каменного литья [77].

Расчеты по предложенной в НИИЖБе методике показывают, что прогнозируемая долговечность полимербетонных конструкций в зависимости от вида полимербетона и условий эксплуатации может составлять от 20 до 40 лет. По данным Корецкого В. И., прогнозируемая долговечность облицовок на основе полимербетона ФАМ равна 30—40 лет, т. е. результаты в обоих случаях практически совпадают. Расчет производился в соответствии с методикой, приведенной в ГОСТ 25881- 83.

Исследования А. И. Чебаненко [145] позволили установить четко выраженные релаксационные и гистерезисные свойства полимербетонов, обусловленные активным проявлением энтропийной упругости полимерной матрицы. На основании этих исследований А. И. Чебаненко разработал основы теории расчета армополимербетонных конструкций, основные положения которой заключаются в следующем:

в методике расчета учитывается комплексная оценка механических и деформационных свойств полимербетонов, которая осуществляется с помощью структурных диаграмм. Контуры этих диаграмм устанавливаются по четырем признакам: кратковременной и длительной прочности, начальному модулю упругости и предельной равновесной деформации;

учитывается влияние физической нелинейности механических характеристик полимербетонов, которые предварительно получили строгую математическую интерпретацию;

оцениваются реологические свойства материала исходя из параметрической теории ползучести;

учитываются особенности предварительно напряженных армополимербетонных конструкций с металлической и неметаллической напрягаемой арматурой. При этом расчетные формулы базируются на общепризнанной методике по I и II группам предельных состояний, гарантирующих надежность эксплуатационных характеристик[1].

Базируясь на теории расчета армополимербетонных конструкций В. Е. Беляевым [34] предложена теория расчета армополимербетонных конструкций, которая учитывает одновременное воздействие внешних нагрузок и температуры. Основные положения этой теории отражены в «Руководстве по проектированию полимербетонных конструкций на полиэфирных смолах».

Глава 10. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ и ОГНЕВЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОЛИМЕРБЕТОННЫЕ КОНСТРУКЦИИ

10.1. *Повышение огнестойкости полимербетонов*

К числу недостатков полимерных материалов и пластмасс на их основе относятся сравнительно низкая термо-

[1] На основании этой теории МИИТ совместно с Гипроцветметом и НИИЖБом разработали ряд нормативных документов, в том числе: «Инструкцию по проектированию и изготовлению баковой аппаратуры и армополимербетонов» и «Руководство по проектированию армополимербетонных конструкций с напрягаемой и ненапрягаемой арматурой».

стойкость и горючесть. Степень наполнения пластмасс различными неорганическими материалами, как правило, лежит в пределах от 30 до 60% по массе. Естественно, чем выше степень наполнения и соответственно меньше количество полимера в полимерной композиции, тем в большей степени увеличивается термостойкость и уменьшается возможность возгорания такого материала. Но даже при такой степени наполнения большинство пластмасс хорошо горит.

Долгое время армополимербетонные конструкции рассматривались как пожароопасные, имеющие низкий предел огнестойкости, что являлось одной из причин, сдерживающих их широкое применение.

Как отмечалось выше, полимербетоны содержат в своем составе от 4 до 10% полимерного связующего, а остальную часть (90—96%) составляют негорючие минеральные заполнители и наполнители. Таким образом, сама композиционная структура полимербетонов обусловливает минимальную возможность возгораемости и горючести таких материалов.

Синтетические мономеры и олигомеры, наиболее часто используемые в качестве связующего при изготовлении полимербетонов, имеют различную температуру воспламенения и удельную теплоту сгорания, которые в зависимости от вида полимера могут отличаться между собой в 1,5—2 раза (табл. 73).

Применение в качестве связующего фурановых, карбамидных и фенолоформальдегидных смол, обладающих сравнительно высокой температурой воспламенения, позволяет предположить, что конструкции из полимербетонов на их основе будут обладать достаточно высокой огнестойкостью.

Таблица 73. Температура воспламенения и удельная теплота сгорания ненаполненных отвержденных полимеров

Полимер	Температура воспламенения, °C	Удельная теплота сгорания, кДж/кг
Полиэфирматеинатные	250	29300
Полиметилметакрилатные	280—300	26400
Эпоксидные	400	—
Полиуретановые	400 440	24360
Фенолоформальдегидные	500	21000
Мочевиноформальдегидные	450	17640
Фурфуролацетоновые	400—450	24360

За последние годы появилось много работ, связанных с проблемой горючести и огнестойкости полимерных материалов и пластмасс на их основе. Исследования в области деструкции и горения полимерных материалов [38, 43, 44, 61, 93], снижения их горючести и разработки способов повышения огнестойкости строительных конструкций [44, 110, 140] показали, что характерной особенностью горения полимерных строительных материалов является многостадийный процесс их превращения в конечные продукты сгорания. Анализ этих работ позволяет рассматривать горение полимерных материалов как непрерывный процесс, состоящий из ряда стадий: аккумуляции тепловой энергии от источников зажигания, разложения материала, воспламенения и горения летучих продуктов пиролиза.

Выявленные закономерности процессов пиролиза и горения полимеров позволяют определить возможные пути снижения их горючести и повышения огнестойкости путем замедления реакций на стадии пиролиза, снижения теплообмена в массе композиции и ингибирования процессов горения. Этого можно достичь введением антипиренов, негорючих наполнителей и химическим модифицированием полимеров.

Исследования показали, что для снижения горючести полимерных строительных материалов без существенного снижения эксплуатационных показателей наиболее эффективны фосфорсодержащие реакционноспособные соединения. Механизм действия этих антипиренов обусловлен повышением термоокислительной стабильности полимеров, которая связана со снижением количества выделяемых горючих летучих продуктов деструкции и увеличением выхода коксового остатка, препятствующего тепло- и массообмену при горении.

Воробьев В. А., например, считает, что фосфорсодержащий реакционноспособный антипирен фосфакрилат при введении в полиэфирную смолу ПН-1 не только существенно снижает горючесть, но и способствует увеличению термостабильности отвержденного полимера [44].

Введение антипиренов и направленную модификацию полимерных строительных материалов можно с успехом применять и для мономеров или олигомеров, используемых в качестве связующего в полимербетонах, что в сочетании с высокой степенью наполнения обеспечит наибольшую их эффективность.

Результаты исследований горючести полимерных строительных материалов могут быть использованы при разработке составов полимербетонов на стадии выбора вида связующего.

10.2. Влияние температуры на прочность и начальный модуль упругости

Влияние температуры на прочность и начальный модуль упругости тяжелых полимербетонов ФАМ в НИИЖБе определяли на образцах-призмах размерами 70×70×280 мм и 100×100×400 мм при 20, 40, 60, 80 и 100°С. Для каждой температуры и каждого размера призм испытывали по три образца.

Плавный подъем температуры осуществлялся со скоростью 20°С/ч в специальных муфельных печах при помощи регулятора напряжения РНО-250. Для равномерного прогрева по всему сечению призмы выдерживали при заданной температуре 4 ч. Распределение температуры по высоте призм контролировали тремя термопарами, подключенными к потенциометру.

Деформации замеряли на базе 100 мм при помощи индикаторов часового типа с ценой деления 0,01 мм, установленных с четырех сторон призмы при помощи специальных рамок и удлинителей.

Результаты испытаний показали, что в интервале температур до 100°С предел прочности и модуль упругости уменьшаются пропорционально повышению температуры. При дальнейшем увеличении температуры происходит более интенсивное снижение прочности и модуля упругости, связанное с началом термической деструкции полимерного связующего. В пределах до 100°С снижение прочности и жесткости полимербетона ФАМ является процессом обратимым, т. е. при снижении температуры до 20°С прочность и модуль упругости принимают первоначальное значение (рис. 55).

Увеличение времени выдержки образцов при 60°С до 100 ч практически не оказывает влияния на изменение прочности и модуля упругости полимербетонов ФАМ.

Выполненные исследования позволили получить коэффициенты снижения предела прочности и модуля упругости полимербетонов в зависимости от температуры при кратковременном действии нагрузок (табл. 74). Аналогичные результаты были получены в ВИСИ и МИИТе

при испытании не только полимербетонов, но и полимеррастворов [60, 76].

Таблица 74. Коэффициенты снижения прочности и начального модуля упругости полимербетона ФАМ в зависимости от температуры

Температура, °С	Коэффициенты снижения предела прочности		Коэффициенты снижения начального модуля упругости (по данным автора и ВИСИ)
	по данным автора	по данным ВИСИ	
20	1	1	1
40	0,9	0,9	0,9
60	0,8	0,8	0,8
80	0,7	0,75	0,7
100	0,6	0,65	0,6

При нагреве полимербетонных образцов до 150, 200, 300 и 400°С и последующем охлаждении до 20°С прочность оказалась равной соответственно 0,8; 0,6; 0,36 и 0,2 $R_{пр}$ (20°С), что говорит о наличии необратимых изменений в структуре материала, но даже при нагреве до 400°С материал сохраняет 20% первоначальной прочности (рис. 56).

По данным Федорова В. С. [182], прочность на сжатие полимербетонов при кратковременном нагреве можно учитывать соответствующим коэффициентом $m_{пб}$: при t до 100°С $m_{пб}=1,12...0,600\ t$; при $t=100...400$°С $m_{пб}=0,7...0,018\ t$.

С. Н. Журков, Г. Л. Слонимский, А. Л. Рабинович и многие другие отмечают, что прочность термопластичных полимеров, каучуков и резин повышается прямопропорционально понижению температуры, и абсолютная прочность этих материалов может быть получена при температуре —200°С и ниже.

Исследования прочностных характеристик полимерных композиций на основе термореактивных и, в первую очередь, фурфуролацетоновых смол в зависимости от влияния низких температур практически не проводились. Поэтому эти принципиально важные свойства необходимо было проверить применительно к полимербетонам ФАМ. Прочностные характеристики определялись при пониженных температурах от 0 до —195°С, на тех же образцах, что и при повышенных температурах. При этом охлаждение до 0 и —20°С проводили в морозильных ка-

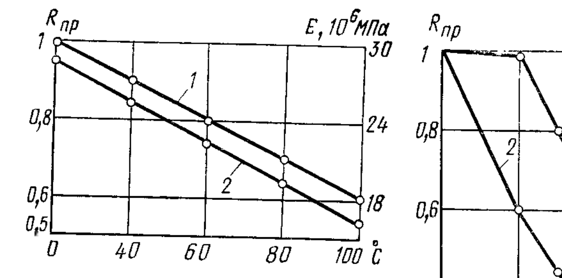
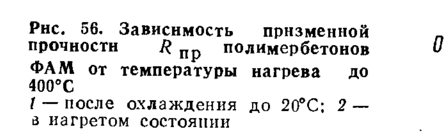


Рис. 55. Зависимость призменной прочности $R_{пр}$ (*1*) и модуля упругости (*2*) полимербетона ФАМ от температуры нагрева до 100°С



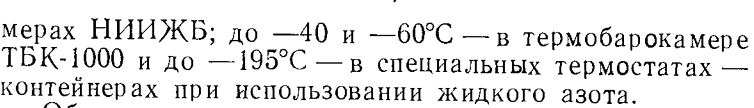


Рис. 56. Зависимость призменной прочности $R_{пр}$ полимербетонов ФАМ от температуры нагрева до 400°С

1 — после охлаждения до 20°С; *2* — в нагретом состоянии

мерах НИИЖБ; до —40 и —60°С — в термобарокамере ТБК-1000 и до —195°С — в специальных термостатах — контейнерах при использовании жидкого азота.

Образцы из морозильных камер к испытательным машинам транспортировались также в термосах-контейнерах. Для снижения теплопередачи от металлических плит пресса в процессе испытаний между рабочими гранями образцов и плитами пресса укладывали пластинки из стеклопластика.

Испытания полимербетонных образцов при пониженных температурах показали, что с понижением температуры до нуля происходит пропорциональное увеличение прочности. При понижении температуры до —20°С прочность не только не возрастает, но даже падает, и только при дальнейшем понижении температуры она стабилизируется или незначительно повышается (рис. 57). Таким образом, с понижением температуры линейного увеличения прочности для полимербетонов ФАМ не наблюдается.

Обнаруженные закономерности измснения прочности полимербетона можно объяснить тем, что смола ФАМ содержит до 0,8% воды, и поликонденсация этой смолы также сопровождается выделением 0,4—0,5% воды. В интервале температур от 0 до —20°С вода, находящаяся в порах и капиллярах, замерзает, вызывая появление в

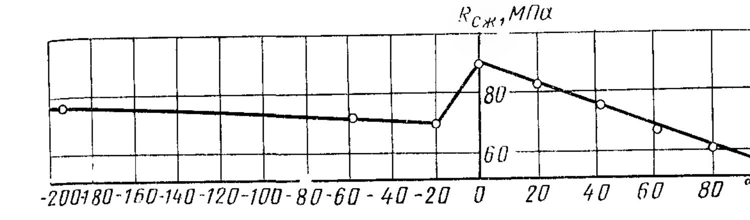


Рис. 57. Общая зависимость прочности полимербетона ФАМ от температуры в пределах от 100°С до — 200°С

полимербетоне микротрещин. Поэтому, несмотря на увеличение прочности, связанное с понижением температуры, наличие локальных микротрещин приводит к общему понижению прочности. При дальнейшем уменьшении температуры, хотя и происходит некоторый рост прочности, но наличие микротрещин сказывается и в этом случае.

10.3. Горючесть полимербетонов

В НИИЖБе совместно с ВНИИПО исследовалась возгораемость и горючесть полимербетонов на различных видах связующего, содержание которого колебалось в пределах 8—12% по массе [110].

Испытания на горючесть первоначально проводили в огневой трубе (рис. 58) по методике, которая представляет собой экспресс-метод, позволяющий получить предварительную оценку степени горючести материалов. Результаты испытаний (табл. 75) свидетельствовали, что принятая методика не учитывает специфические особенности полимербетонов.

По этому методу материал относится к группе сгораемых, если потеря массы образца после испытаний составляет более 20% и самостоятельное пламенное горение или тление продолжается более 60 с. Так как содержание полимерного связующего в полимербетоне ниже 20%, то по принятой методике все виды полимербетонов будут относиться к группе трудносгораемых. Кроме того, по методу огневой трубы можно испытывать образцы размером (10×35×150 мм). Наличие же в полимербетоне зерен щебня определяет минимальное сечение изготов-

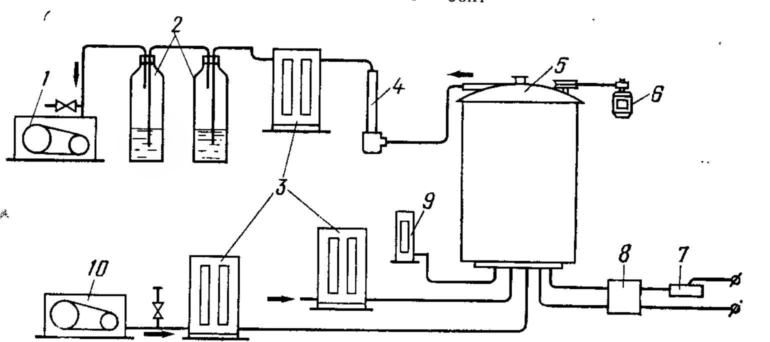


Рис. 58. Схема прибора «Огневая труба»
1 — стальная труба; *2* — образец; *3* — горелка; *4* — зеркало; *5* — штатив; *6* — крючок для крепления образца

Рис. 59. Схема прибора «Керамическая труба»
1 — керамический короб; *2* — газовая горелка; *3* — металлическая подставка; *4* — автоматический потенциометр; *5* — образец; *6* — держатель образца; *7* — термопара; *8* — зонт

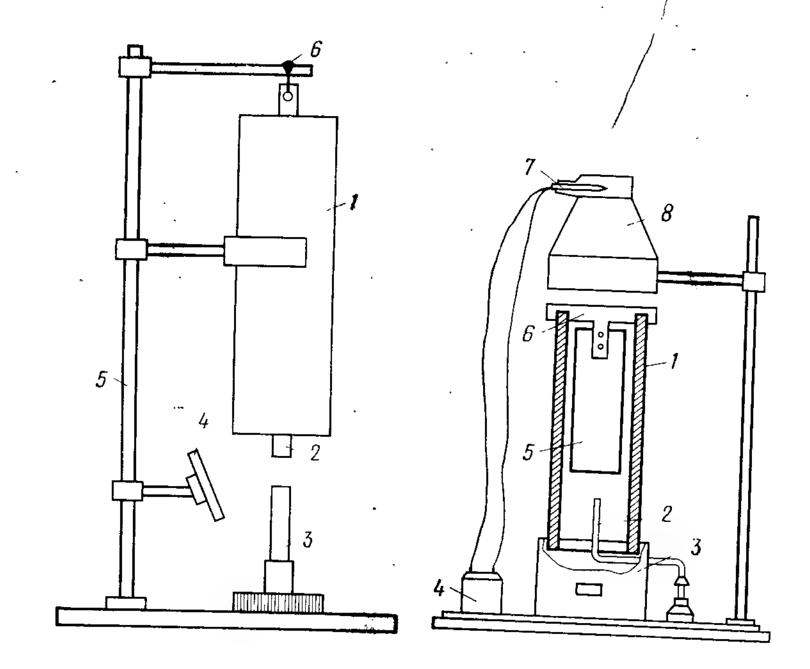


Рис. 60. Установка для испытания на возгораемость по методу калориметрии
1 — вакуум-насос; *2* — промывные бутылки для отходящих газов; *3* — реометры или ротаметры; *4* — фильтр; *5* — калориметр; *6* — электромотор; *7* — **регулятор мощности нагревателя;** *8* — **ваттметр;** *9* — **манометр;** *10* — **воздуходувка**

Таблица 75. Потеря массы образца после испытаний в огневой трубе

Бетон	Количество полимерного связующего, %	Потеря массы образца, %
Цементный класса В30	—	0,15
Полимербетон на смоле ЭД-20	15	7,7
То же, на карбамидной смоле (КФ-Ж)	12	0,29
То же, на фурановой смоле ФАМ	8	0,17

ляемых образцов не менее 40×40 мм. Таким образом, для огневой трубы образцы могут быть изготовлены или из полимеррастворов, что связано с увеличением содержания полимерного связующего, или выпиливаться из более крупных заготовок из полимербетона, что связано с определенными трудностями.

Поэтому в дальнейшем испытания на горючесть проводились в керамической трубе (рис. 59), в которой можно испытывать образцы размером 40×40×160 мм. При этом потерю массы после испытания относили не к общей массе образца, а к массе полимерного связующего. Совместно с ВНИИПО было установлено, что при потере массы более 9% полимербетоны относятся к группе сгораемых (горючих), менее 9% — к группе трудносгораемых материалов.

После огневого воздействия в керамической трубе призмы можно испытывать на изгиб и определять снижение прочности по сравнению с контрольными образцами.

Метод калориметрии был принят в Советском Союзе для определения группы горючести относительно однородных твердых материалов (рис. 60). Распределение материалов по группам возгораемости при испытании по методу калориметрии производится количественно на основании показателя возгораемости K, который представляет собой безразмерную величину отношения теплоты, выделенной образцом в процессе опыта $q_{тэо}$, к количеству теплоты от источника зажигания $q_н$: $K = q_{тэо}/q_н$. Классификация материалов по возгораемости по методу калориметрии представлена в табл. 76.

Результаты испытания в керамической трубе и методом калориметрии достаточно объективно характеризуют группу возгораемости образцов из различных видов полимербетонов (табл. 77).

Из табл. 76 и 77 видно, что полимербетоны на основе эпоксидных смол относятся к сгораемым материалам, к которым, по литературным данным, можно отнести и полимербетоны на смолах ПН-1 и ММА. Полимербетоны на полиэфирных смолах ПНС-609, ПН-62, ПН-63 относятся к группе трудновоспламеняемых, и только полимербетоны на карбамидной смоле КФ-Ж и фурановых ФАМ относятся к группе трудносгораемых.

В настоящее время в ряде зарубежных стран для испытания строительных материалов на горючесть принят метод ИСО (рекомендован Международной организацией по стандартизации).

Сущность этого метода заключается в следующем: образец цилиндрической формы диаметром 45 и высотой 50 мм помещают в испытательную печь, в которой поддерживается температура 750°C. Если в течение 20 мин тепловая характеристика печи или образца не изменится или изменится незначительно (до 50°C) и при этом отсутствует горение материала, то такой материал считается негорючим.

К положительным сторонам метода ИСО следует отнести то, что материал испытывается в условиях, наиболее близких к условиям пожара. Образцы после испытания в печи можно использовать для сравнительной характеристики по изменению прочности. Однако этот метод

Таблица 76. Группы возгораемости материалов (по методу калориметрии)

Группа	K	Характеристика возгораемости
Несгораемые	До 0,1	Не горят
Трудносгораемые	0,1—0,5	Не поддерживает горение
Трудновоспламеняемые	0,5—2,1	Затрудняет распространение горения
Сгораемые	Свыше 2,1	Горят
Легковоспламеняющиеся	То же	Распространяют горение по горизонтали

имеет и существенные недостатки, которые ставят под сомнение целесообразность его использования применительно к полимербетонам: при принятой массе образцов и очень высокой температуре практически все полимерные композиции независимо от вида полимера и степени наполнения будут относиться к горючим; метод ИСО дает два ответа — горит или не горит материал — и не

Таблица 77. Результаты испытаний полимербетонных образцов на горючесть

Бетон	Потеря массы, % в керамической трубе		Остаточная прочность после испытаний, %	K	Группа
	общая	по массе полимерного связующего			
Цементный класса В 30	2,38	- -	100	0,06	Несгораемый
Полимербетон на смоле эпоксидной ЭД-20	3,2	9,7	Полная потеря прочности	—	Сгораемый
полиэфирной НПС-609-22с	0,49	3,3	83	0,53	Трудновоспламеняемый
ПН-63	0,77	5,1	84	0,47—0,54	»
КФ-Ж	0,52	4,33	88,5	0,2	Трудносгораемый
ФАМ	0,133	1,63	92,7	0,14	»

позволяет классифицировать материалы по степени горючести, как это принято при использовании других методов; образец в печи подвергается резкому тепловому удару, отсутствующему при обычных пожарах. Результаты испытаний полимерных образцов по методу ИСО подтвердили вышеизложенные недостатки этого метода.

10.4. Огнестойкость полимербетонных конструкций

Практика показала, что испытания экспресс-методом в керамической трубе и методом калориметрии могут служить только в качестве предварительной оценки горючести материалов. Окончательные данные об огнестойкости конструкций можно получить только при испытании натурных конструкций под нормативной нагрузкой.

Для огневых испытаний были изготовлены четыре колонны сечением 400×400 мм и длиной 3,5 м. Арматура колонн состояла из четырех продольных стержней периодического профиля диаметром 16 мм из стали класса А-II, связанных между собой хомутами из арматурной проволоки диаметром 8 мм класса А-I с шагом 300 мм. На приопорных участках на длине 320 мм были установлены

сетки с шагом 60 мм из проволоки 8 мм с ячейками 70×70 мм.

При изготовлении колонн использовали полимербетон ФАМ следующего состава, %: смола фурфуролацетоновая ФАМ — 10; бензолсульфокислота БСК — 2; мука андезитовая — 12; песок кварцевый — 23, щебень гранитный — 53; кремнефтористый натрий — 1,5 по массе смолы.

Испытание контрольных кубов показало, что средняя прочность полимербетона у трех колонн составила 72,5 МПа, а у четвертой колонны из-за некачественного изготовления — 50 МПа. Поэтому в дальнейшем только первые три колонны были испытаны на огневое воздействие.

Методика огневых испытаний основывалась на требованиях максимального приближения условий эксперимента к реальным условиям работы конструкции при пожаре. Испытания проводили в специальных печах при температурном режиме, определяемом стандартной кривой «температура — время пожара». Одновременно с нагревом создали условия опирания и нагружения, соответствующие условиям эксплуатации их в сооружениях.

Колонны имели шарнирное опирание по концам и испытывались на центральное сжатие под нормативной нагрузкой, приложенной в геометрическом центре их поперечного сечения.

Измерение температуры печи производилось термопарами, расположенными у обогреваемой поверхности колонн. Показания термопар регистрировались с интервалом 5 мин с начала и до конца испытаний.

Визуальное наблюдение через смотровое окно печи в процессе испытаний показало, что все три колонны имели одинаковый характер результатов на огневое воздействие, через 4—8 мин происходило загорание продуктов разложения полимербетона на поверхности; через 5—10 мин начиналось взрывообразное разрушение поверхностного слоя, которое сопровождалось легким потрескиванием и образованием воронок диаметром 6—8 и глубиной 5—7 мм. В некоторых местах обнажался крупный заполнитель, разрушение продолжалось 15—25 мин, не представляя опасности для несущей способности конструкции в целом. Через 20—35 мин с начала испытаний на поверхности образовалась коксовая корка и появилась сетка трещин, раскрытие которых увеличивалось в процессе дальнейших испытаний. Горение продолжалось вдоль трещин до конца испытаний. После окончания огневого воздействия процесс горения продуктов распада полимербетона продолжался вдоль трещин в течение 15—20 мин.

Первые две колонны испытывались под нормативной нагрузкой 130 т, которая соответствовала четырехкратному запасу длительной прочности. Огнестойкость, определяемая временем до потери несущей способности, у этих двух колонн оказалась практически одинаковой (2 ч 7 мин и 2 ч 6 мин), следовательно, они могут быть рекомендованы для промышленных зданий 2-й степени огнестойкости.

Третью колонну испытывали в тех же условиях при нагрузке 100 т, при которой колонна выдержала огневые испытания 3 ч 2 мин. Минимальный предел огнестойкости несущих конструкций для зданий 1-й степени огнестойкости составляет 2,5 ч.

Таким образом, результаты испытаний на огневое воздействие несущих колонн из сталеполимербетона ФАМ подтвердили их достаточно высокую огнестойкость и показали, что такие конструкции могут применяться для промышленных зданий первой и второй степени огнестойкости.

По аналогичной методике в МИИТе были проведены испытания на огневое воздействие изгибаемых элементов. Балки (рис. 61) сечением 150×500×3200 мм готовили из полимербетона ФАМ следующего состава, %: смола фурфуролацетоновая ФАМ — 8; бензолсульфокислота БСК — 2; мука андезитовая — 10; песок кварцевый — 28; щебень гранитный — 52. Средняя прочность контрольных призм 70×70×280 мм составляла 70,9 МПа.

Испытания армополимербетонных балок показали, что в зависимости от толщины защитного слоя и армирования огнестойкость составляет от 80 до 135 мин. Так, увеличение защитного слоя полимербетона на 10 мм позволило повысить предел огнестойкости с 80 до 100 мин, т. е. на 25%, а повышение армирования в 2 раза увеличило предел огнестойкости до 135 мин, т. е. в 1,7 раза.

Кроме армополимербетонных балок, были испытаны комплексные балки с жестким трубобетонным арочным вкладышем (см. рис. 61). Однако применение жесткого трубчатого вкладыша не оправдало возлагаемых надежд. Огнестойкость такой конструкции составила 80 мин. Сравнительно низкую огнестойкость комплекс-

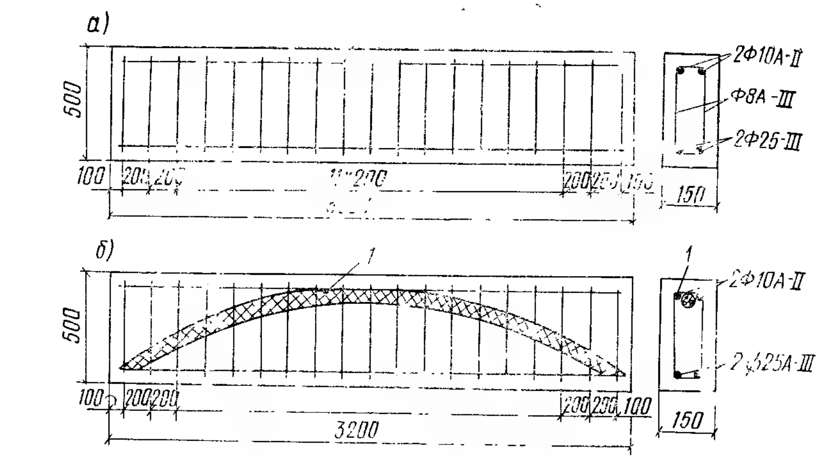


Рис. 61. Схема армирования полимербетонных балок

а — обычное армирование; *б* — комплексная конструкция с трубобетонным вкладышем

ной конструкции, вероятно, можно объяснить неудачно выбранной толщиной полимербетонного защитного слоя — 11 мм [140].

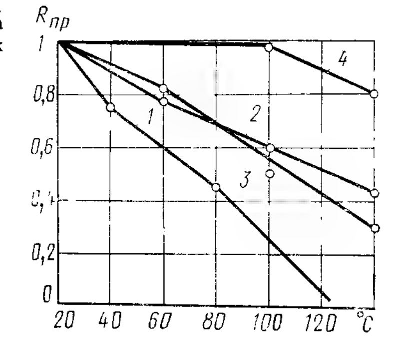
Таким образом, лабораторные и натурные испытания полимербетонных конструкций позволили выявить принципиальные особенности характера их разрушения в процессе температурного и огневого воздействия.

Снижение прочности цементных бетонов начинает заметно сказываться при температуре 300—400°С и выше. При этой температуре начинаются необратимые изменения в цементном камне в результате дегидратации и разложения гидросиликатов и гидроалюминатов кальция и других новообразований.

У полимербетонов при 100—150°С, а для полимербетонов на полиэфирных смолах при 80—100°С, проявляется различие коэффициентов температурных деформаций у полимерного связующего и минеральных компонентов полимербетона и существенно повышаются высокоэластические и вязкого течения деформации. Далее при 150—200°С начинаются процессы деструкции полимерного связующего. При этом выделяется значительное количество горючих газообразных продуктов, и процесс горения, а следовательно, и разрушения полимербетонов стимулируется за счет экзотермического эффекта термоокислительной деструкции полимерной составляющей связующего.

Рис. 62. Зависимость призменной прочности $R_{пр}$ полимербетонов на основе полиэфирных и фурановых смол от температуры

1 — на смоле ПН-1; *2* — на смоле НПС-609-21М; *3* — на смоле ПН-63; *4* — на смоле ФАМ



В то же время следует отметить, что малая теплопроводность полимерного связующего и интенсивное газовыделение в поверхностном слое снижают время прогрева глубинных слоев и препятствуют горению в толще материала. В результате в наружном слое, непосредственно подвергающемся тепло-огневому воздействию, происходит разложение, а затем и выгорание полимерного связующего. После этого процесс горения распространяется на более глубокие слои до полного выгорания и потери прочности полимербетона.

Выполненные экспериментальные исследования, предложенные методики расчета предела огнестойкости армополимербетонных балок и прогибов изгибаемых элементов с учетом изменения модуля упругости и упругопластических свойств арматуры и полимербетона в результате воздействия высокой температуры позволяет более обоснованно проектировать такие конструкции и назначать категорию их огнестойкости.

В Липецком политехническом институте под руководством В. Е. Беляева и А. Т. Оболдуева выполнены значительные исследования по изучению влияния повышенной температуры и огневого воздействия применительно к полимербетонам на основе различных полиэфирных смол [34, 99].

У полимербетонов на основе полиэфирных смол типа ПН-1 наблюдалось резкое снижение прочности даже при незначительном повышении температуры (рис. 62), и интенсивное горение при испытании образцов в огневой трубе. При использовании в качестве связующего полиэфирных смол типа ПНС-609-21М, ПН-63; ПН-62 и некоторых других, по данным [99], наблюдается менее интенсивное снижение прочности под действием повышен-

ной температуры, а при огневом испытании в керамической трубе образцы практически не изменили массы и внешнего вида.

На основании этих данных полимербетоны на полиэфирных смолах ПНС-609-21М, ПН-63, ПН-62 могут быть рекомендованы для использования в несущих конструкциях на промышленных предприятиях с температурой окружающей среды не выше 60°С.

Для более правильного расчета полимербетонных конструкций в условиях температурно-огневого воздействия А. Т. Оболдуев предложил ввести оценку термоустойчивости полимербетонов в конструкции путем определения величины деструктирующего слоя на первом этапе горения.

При таком подходе повышение тепло- и огнестойкости полимербетонных конструкций достигается путем компенсации неизбежной потери несущей способности в наружной части сечения в процессе горения соответствующим увеличением сечения на толщину деструктирующего слоя.

Анализ результатов температурных и огневых испытаний, выполненных различными исследователями практически по единой методике, позволил В. Е. Беляеву разработать теорию расчета армополимербетонных конструкций с учетом одновременного воздействия нагрузок и температур, а А. Т. Оболдуеву и В. С. Федорову внести соответствующие уточнения в методику расчета армополимербетонных конструкций с учетом возможного огневого воздействия при пожаре.

Глава 11. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Отечественный опыт. Первая опытная партия полимербетонных тюбингов, элементов крепи подземных выработок и безарматурных труб была выпущена в 1959 г. [51, 94].

Полимербетонные трубы имели внутренний диаметр 900, толщину стенки 18 и длину 1200 мм. В возрасте 3 и 10 сут кубиковая прочность контрольных образцов составила 30 и 50 МПа соответственно. При гидростатическом испытании трубы в возрасте 3 суток разрушились при 0,5—0,7 МПа, а в возрасте 5 суток — при 1,1—1,2 МПа.

Длина тюбингов по дуге была 1570 мм, толщина стенки 70 мм. Масса тюбинга 48 кг, в том числе масса арматуры 20 кг. После изготовления один из тюбингов находился в течение 5 лет на открытом воздухе, подвергаясь солнечной радиации и атмосферным температурно-влажностным воздействиям. Последующие обследования и испытания показали, что атмосферные воздействия не привели к трещинообразованию в материале и не увеличили водопоглощения полимербетона.

По результатам испытаний на Скуратовском экспериментальном заводе был построен цех для изготовления несущих конструкций из армированного полимербетона ФА — армополимербетонных стоек и перемычек для крепления шахтных выработок.

Стойки типа ОШС-1 представляли собой пустотелый стержень сечением 155×160 мм, длиной 2—3 м. Стойки армированы четырьмя продольными стальными стержнями периодического профиля диаметром 12 мм и поперечными хомутами в виде непрерывной спирали из холоднотянутой проволоки диаметром 4 мм с шагом 50 мм у опор и 100 мм на остальной длине. Для облегчения массы в стойке было устроено сквозное отверстие диаметром 110 мм. При испытании на центральное сжатие разрушение произошло при нагрузке 40 т в результате концентрации напряжений в торцевых частях, т. е. стойки данной конструкции обладали примерно той же несущей способностью, что и железобетонные центрофугированные, используемые для крепления пород средней твердости. В то же время масса их была в 2 раза меньше.

Верхние перемычки таврового сечения длиной 2300—2500 мм для опирания на стойки имели на концах плоские усиленные участки. Продольная арматура выполнялась из двух стержней периодического профиля диаметром 16 мм. Применение более легких стоек и перемычек позволило значительно облегчить условия работы и повысить производительность труда при проходке штреков.

На основе накопленного опыта изготовления конструкций из сталеполимербетона в г. Коммунарске был построен цех для серийного выпуска стоек и перемычек. За сравнительно короткий срок в этом цехе было изготовлено более 21 тыс. элементов крепи для Донбасса [94].

Опытные образцы сталеполимерных опор контактной сети длиной 13,6 м, изготовленные на Батайском ЗЖБИ по проекту МИИТа, предназначались для эксплуатации в условиях почвенной и атмосферной коррозии. При из-

готовлении таких опор учитывали не только высокую химическую стойкость полимербетона, но и его диэлектрические свойства.

На Киевском ЗЖБИ были изготовлены шпалы из полимербетона, армированного предварительно напряженной стальной арматурой. На одном из участков сортировочной горки железной дороги было уложено 40 таких шпал. Испытания показали, что трещиностойкость сталеполимербетонных шпал по сравнению с железобетонными оказалась выше на 20—30%, через 6 лет эксплуатации была отмечена их высокая надежность в условиях интенсивного движения [52, 96].

Сталеполимербетонные плиты размером в плане 1200×5680 мм выпущены трестом Запхимремстроймонтаж для перекрытия технических тоннелей Светлогорского завода искусственного волокна [32].

Днепропетровский инженерно-строительный институт разработал для одного из целлюлозно-бумажных комбинатов вихревые очистители из полимербетона вместо традиционных очистителей из износостойких сплавов.

В цехе электролиза одного из химических комбинатов четвертая часть подванных эстакад выполнена из армополимербетонных сборных коррозионностойких конструкций. Балки пролетом 6 м представляют собой комбинированные конструкции из железобетона и армированного полимербетона, а колонны изготовлены целиком из сталеполимербетона [32].

На Солигорском калийном комбинате в течение нескольких лет успешно эксплуатируются загрузочные бункера из армополимербетона. Размеры этих бункеров 3×1 и 2×1,5 м при толщине стенки 80 мм. Металлические бункера с толщиной стенки 8—10 мм, которые применялись ранее, из-за коррозии металла выходили из строя через 6—10 мес [32].

В НИИЖБе в содружестве с Гипронисельхозом разработаны решетки для перекрытия центральных стоков животноводческих ферм (рис. 63). На Алмалыкском медеплавильном заводе изготовлено более 300 подобных решеток для перекрытий сточных каналов агрессивных жидкостей, которые успешно эксплуатируются. В совхозах «Ладожский» и «Дзержинский» Краснодарского края построены два небольших цеха по производству «теплых» и химически стойких полимербетонных плит для полов животноводческих помещений. В этих цехах

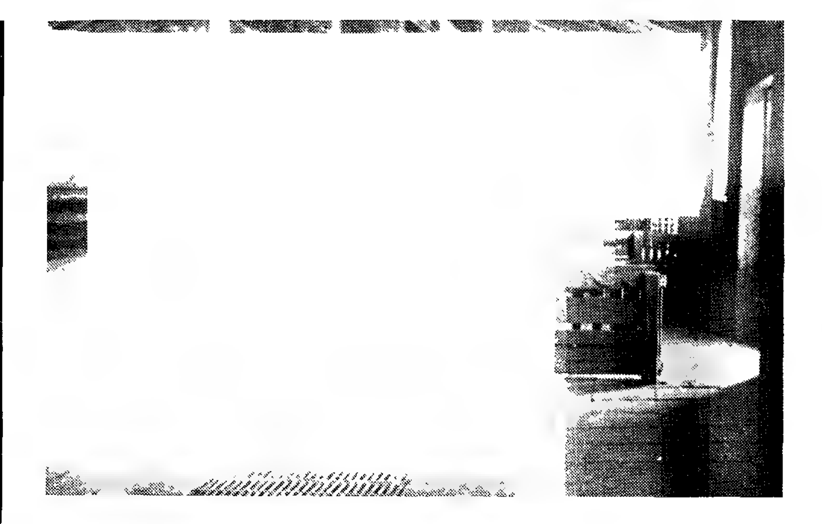


Рис. 63. Полимербетонные решетки и плиты, уложенные в животноводческом помещении

изготовлено более 150 тыс. м^2 таких плит [52, 66, 116, 104, 138].

Хорошие результаты получены при изготовлении плит для предприятий полиграфической промышленности из полимербетонов на ацетоноформальдегидных смолах, отверждение которых происходит в щелочной среде под действием аминных отвердителей [107].

Водоскаты плотин на Беш-Алышском, Сары-Курганском, Караспанском и других гидроузлах вместо базальтовых или чугунных плит, стального или деревянного настила были облицованы полимербетоном ФА толщиной 100—150 мм. Общая площадь покрытия на пяти плотинах ирригационных сооружений составила около 900 м^2. Более чем 20-летний опыт эксплуатации этих плотин показал их высокую износостойкость, долговечность и экономическую целесообразность [56].

В НИИЖБе совместно с Гипроцветметом и ВИСИ разработана, изготовлена и испытана опытная партия несущих химически стойких конструкций из сталеполимербетонов ФАМ для промышленных зданий с интенсивным воздействием жидких агрессивных сред. Колонны подванных эстакад сечением 300×300, длиной 3500 мм имели продольную арматуру в виде четырех стержней периодического профиля диаметром 16 мм и поперечные хомуты из холоднотянутой проволоки диаметром 8 мм.

При испытании на центральное сжатие в прессе (мощностью 120 Н) разрушающая нагрузка на колонну составила (≈50 Н). При внецентренном сжатии с эксцентриситетом 75 мм разрушающая нагрузка составила 20 Н. Как в первом, так и во втором случае отношение расчетной нагрузки к разрушающей дает значительный запас прочности.

Испытания натурных конструкций сталеполимербетонных колонн, а также фундаментных башмаков, блоков и плит подтвердили принятые при проектировании основные расчетные предпосылки. Гипроцветмет на основании полученных данных разработал рабочие чертежи этих конструкций, крупная серия которых была изготовлена и смонтирована на Джезказганском горнометаллургическом комбинате (ГМК). Внедрение армополимербетонных конструкций подванных эстакад позволило отказаться от дорогостоящих и дефицитных футеровочных материалов, снизить стоимость строительства, улучшить защиту от воздействия электрокоррозии, сократить трудоемкость изготовления в 3 раза, увеличить срок службы конструкций в 5 раз и получить годовой экономический эффект около 480 тыс. руб. После 15 лет эксплуатации колонны каких-либо признаков разрушений не имеют.

Трестом Казмедьстрой освоено изготовление химически стойких полимербетонных плит для футеровки полов у ливненакопителей. Всего при строительстве объектов на Джезказганском ГМК изготовлено и смонтировано более 5000 м^3 армополимербетонных конструкций.

Первые опытные участки химически стойких монолитных полов на основе полимеррастворов и полимербетонов выполнены в начале 60-х годов. Проверка показала, что для монолитных покрытий полов обычные составы на фурановых, полиэфирных и даже эпоксидных смолах не могут обеспечить требуемой надежности и долговечности. Были разработаны специальные составы модифицированных композиций, в том числе в НИИЖБе типа эластокрил, слокрил и др. В период с 1974 по 1980 г. только при непосредственном участии сотрудников НИИЖБа и КТБ НИИЖБ было изготовлено 125000 м^2 монолитных химически стойких полов.

Среди химически стойких армополимербетонных конструкций особое место занимают трубы, емкости и различная баковая аппаратура.

Первые опытно-промышленные канализационные

кольца из полимербетона ФА были изготовлены на Скуратовском экспериментальном заводе (1961 г.), Внутренний диаметр кольца 1680 мм, толщина стенок 150 и длина 1200 мм, его масса 2270 кг, в том числе арматурной стали — 252 кг. Арматура колец состояла из двух цилиндрических сеток из горячекатаной проволоки диаметром 5 мм с размером ячейки 100×100 мм, соединенных между собой поперечными стержнями. Полимербетонные коллекторные кольца изготовляли в специальной оснастке методом вертикального виброформования. При испытании колец первые трещины появились при нагрузке, в 1—2 раза большей, чем у аналогичных колец из железобетона класса В40. Разрушающая нагрузка для этих колец достигала 2,5—3 Н/м.

Первая опытная проходка коллектора длиной 38 м способом проталкивания полимербетонных колец была осуществлена под насыпью Новорязанского шоссе. При помощи проталкивающей установки был выложен аналогичный участок коллектора длиной 72 м в районе Царицыно-Видное в 1962 г. Через месяц после проходки опытный участок на всю длину был подвергнут испытаниям на эксфильтрацию. Однослойный кольцевой коллектор из полимербетона вполне удовлетворительно выдержал испытания. При этом герметичность его была в 2 раза лучше, чем у железобетонного коллектора с футеровочной защитой.

В САНИИРИ (Аликулов П. У.) совместно с НИИЖБ выполнены большие работы по подбору и исследованию составов и технологии изготовления дренажных и водоводных полимербетонных труб на основе карбамидных смол. Был разработан полимербетон следующего состава, % по массе: щебень фракции 5—10 мм — 47—49; песок фракции 0,15—5 мм — 15—17; наполнитель 10—12; фосфогипс 5—6; карбамидная смола УКС 13—16; отвердитель — солянокислый анилин (СКА) 0,6—0,8.

Технология изготовления полимербетонных труб заключается в приготовлении полимербетонной смеси в бетономешалке принудительного действия, в которую загружается дозированное количество смолы, наполнителя, фосфогипса и СКА, смесь перемешивается 2—3 мин. Затем загружается песок и щебень и вся масса перемешивается еще 3—4 мин. Общее время перемешивания 5—7 мин. Готовая смесь подается в бункер ленточного питателя. При этом подвижность ее по осадке стандар-

тного конуса должна составлять 3—5 см. Жизнеспособность смеси указанного состава 30—40 мин при температуре окружающего воздуха в пределах 15—25°С.

Для изготовления труб применяются ременные центрифуги, предназначенные для изготовления железобетонных труб. Формование производится в стандартных металлических разъемных формах, состоящих из двух полуформ и раструбных колец. Подготовленная форма при помощи траверсы и подъемного механизма устанавливается на ремни центрифуги раструбной частью к питателю. Полимербетонная смесь загружается в форму в два приема с помощью ленточного питателя. Распределение смеси по периметру формы происходит в течение 2—3 мин при частоте вращения формы 150—200 об/мин для малых диаметров и 75—100 об/мин для больших диаметров, уплотнение длится 4—5 мин при скорости 800—850 об/мин для малых диаметров и 500—550 для больших. Остановка формы осуществляется при постепенном снижении оборотов центрифуги в течение 1—1,5 мин. Форма со свежесформованной трубой снимается с центрифуги и переносится в горизонтальном положении в камеру термообработки. Термообработка производится по следующему режиму: выдержка 0,5—1 ч, подъем температуры до 80°С со скоростью 0,5°С/мин, изотермический прогрев при 80°С—6—8 ч. Охлаждение до 20°С — 2 ч. Распалубку труб производят на специальном стенде, на котором после освобождения от формы производят зачистку торцов и контроль ОТК.

Принципиальная особенность формования методом центрифугирования полимербетонных труб на основе смолы УКС заключается в том, что в процессе уплотнения происходит частичное удаление свободной воды и отсутствует выделение связующего на внутренней поверхности. Частичное удаление воды улучшает структуру полимербетона и его физико-механические свойства, а отсутствует выделение связующего на внутренней поверхности трубы не требует продувки горячим воздухом.

Трубы полимербетонные УКС предназначены для строительства оросительных систем в закрытых коллекторах. Такие трубы могут применяться в агрессивных средах с pH от 3 до 10, водоводах с напором до 0,2 МПа при глубине заложения до 5 м. Опытные участки труб диаметром 600 мм, заложенные на территории Сырдарь-

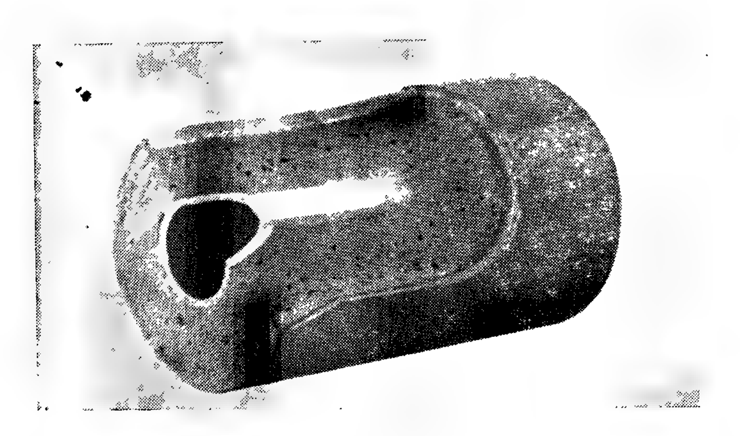


Рис. 64. Фрагмент трубы с теплоизоляцией из вспененного полимербетона

инской области в 1977 г. после 5 лет эксплуатации нарушений не имели.

Известен опыт изготовления партии труб диаметром 600 мм на Светлогорском опытном цехе полимербетонов из полимербетона ФАМ. Технологический процесс изготовления таких труб принципиально не отличается от вышеописанного [32].

В НИИЖБе при участии Н. А. Азистаева получен новый вид легкого вспененного полимербетона на основе полиизоцианата марки К для теплоизоляции трубопроводов горячего теплоснабжения [14]. Такой полимербетон плотностью 400—500 кг/м³ и прочностью на сжатие 3—4,5 МПа имеет в поперечном сечении переменную (интегральную) плотность, увеличенную в периферийных слоях, что позволило отказаться от антикоррозионного покрытия стальных труб и нанесения гидроизоляционного покрытия на наружную поверхность теплоизоляции (рис. 64). Теплоизоляционный слой прочностью 3—4 МПа, обеспечивая хорошую антикоррозионную защиту стальной трубы, делает возможным использование таких трубопроводов для бесканальной прокладки.

На опытно-промышленной установке «Узремстройтреста» (г. Ташкент) труба диаметром 114 мм и длиной 12 м укладывается в металлическую форму с внутренним диаметром 219 мм. Полимербетонная смесь готовится в турбулентном циклическом растворосмесителе типа СБ-43Б. Розлив смеси в форму осуществляется с помощью передвижной металлической рамы, установленной

вдоль формы. Вспенивание и отверждение смеси происходит в форме при нормальных воздушных условиях.

На этой установке выпущено более 700 м теплоизолированных труб, которые уложены бесканальным способом в засоленных грунтах на участке теплотрассы в г. Янги-Ер.

Институтом сейсмостойкого строительства Госстроя СССР (г. Ашхабад) разработана технология серийного производства аналогичной теплоизоляции трубопроводов вспененным полимербетоном, но на основе фенольных смол. Теплоизоляция может наноситься на трубы диаметром от 80 до 400 мм, длиной до 12 м (рис. 65) Производительность линии 10 тыс. м в год.

Большой интерес представляет опыт применения полимербетона ФА для крепления шахтных стволов, проходимых в замороженных породах. На Михайловском железорудном комбинате был забетонирован экспериментальный участок шахтного ствола высотой 20 м при толщине стенки 500 мм. После бетонирования заданного объема проверялась температура разогрева уложенного полимербетона. Через 20—30 мин после укладки на расстоянии 250 мм от замороженной стенки грунта температура полимербетона поднималась до 50—52°С, что указывало на нормальный ход процесса полимеризации. Всего в ствол было уложено 118 м³ полимербетона. Спустя месяц после прекращения работы замораживающей установки полимербетонная крепь имела плотную и однородную структуру без раковин и трещин. Контрольные образцы-кубы показали прочность 40—45 МПа, что примерно в 2—2,5 раза выше, чем у образцов из цементного бетона.

Полимербетонную смесь готовили в смесительном узле на поверхности и по шарнирным трубам подавали к месту укладки. Хорошая удобоукладываемость обусловливалась большим расходом фурановой смолы (15—16% по массе). Высокий расход смолы, хотя и обеспечивал высокую подвижность смеси, одновременно существенно повышал стоимость полимербетона. В дальнейшем полимербетон ФА использовали при бетонировании затюбингового пространства многих шахтных стволов калийных рудников в Солигорске и Березниках. В эти стволы было уложено несколько тысяч кубических метров полимербетона.

Производство тюбингов для крепи в угольных шах-

Рис. 65. Схема изготовления теплоизоляции труб из вспененного полимербетона

1 — склад исходных материалов; *2* — дозаторы жидких компонентов; *3* — дозатор песка; *4* — механизм для приготовления и заливки смеси; *5* — монорельс для передвижения заливочного механизма; *6* — тележка с формующим устройством; *7* — стеллаж для выдерживания теплоизолированных труб; *8* — установка для гидроизоляции вспененного полимербетона

тах из полимербетона на основе фенолоформальдегидных смол было налажено в объединении «Прокопьевскуголь» в цехе производительностью 1,5 тыс. м^3 в год.

Баковая аппаратура занимает особое место во многих отраслях промышленности, в особенности в цветной металлургии, химической, нефтехимической и многих других. Весьма интересен опыт изготовления емкостей на основе полиэфирных смол на Калушском ПО «Хлорвинил». Такие емкости собираются из отдельных полимербетонных царг диаметром 1,6—2 м, армированных преднапряженной стальной арматурой, что позволяет существенно упростить технологию изготовления крупных химически стойких емкостей.

Следует отметить, что конструкции баковой аппаратуры эксплуатируются в очень тяжелых условиях как по агрессивному воздействию среды, так и по воздействию различных температур и нагрузок. Проблема усугубляется тем, что многие конструкции баковой аппаратуры имеют очень большие размеры. Диаметр сгустителей составляет от 9 до 18 мм при высоте более 4 м. Увлажнительные башни при диаметре до 6 м имеют высоту 14—68 м и выше.

Первые опытно-промышленные полимербетонные ванны для электролиза меди, армированные стальной арматурой, изготовлены в 1960 г. на Московском медеплавильном и медеэлектролитном заводе, Балхашском и Алмалыкском горно-металлургических комбинатах.

На Московском медеплавильном и медеэлектролитном заводе изготовляли монолитные электролизные ванны размером 2,46×1,02×1,2 м из полимербетона на основе смолы ФАМ, а также сборные полимербетонные ванны, с вкладышами из винипласта или полипропилена. Высокая коррозионная стойкость таких ванн обеспечивала длительный срок их эксплуатации без ремонта.

Однако опыт эксплуатации монолитных сталеполимербетонных ванн показал, что они имели ряд существенных недостатков. Как в процессе изготовления, так и при эксплуатации в них появлялись трещины, раскрытие которых приводило к просачиванию электролита и потере эксплуатационной пригодности конструкции.

Были установлены следующие причины появления трещин в монолитных ваннах: первые сталеполимербетонные ванны изготовляли в той же опалубке, что и железобетонные. Из-за усадочных процессов и возникновения значительных сжимающих усилий после формования было трудно вынуть внутреннюю часть опалубки. При снятии опалубки появились микротрещины, которые во время эксплуатации расширялись. Возникали высокие напряжения в стенках и днище и углах ванны из-за высокой жесткости опалубки и стальной арматуры. Была отмечена также недостаточная жесткость конструкции ванны в целом и отсутствие методики расчета таких конструкций.

Для избежания образования трещин была изготовлена специальная опалубка с податливым сердечником и откидывающимися бортами и разработана методика расчета [67, 69]. Конструкция ванны была усилена, для уменьшения напряжений внутренние углы ванны выполнены с радиусом 125 м.

Применение стальной арматуры для армирования электролизных ванн также связано с возможностью образования трещин. При диффузионной проницаемости электролит со временем вступает в контакт со стальной арматурой и при наличии электрического потенциала на стальной арматуре осаждается цветной металл (медь, цинк), который приводит к нарушению целостности полимербетона и образованию трещин [123].

Армирование электролизных ванн преднапряженной стеклопластиковой арматуры повышает трещиностойкость конструкции в процессе изготовления и эксплуатации. Предварительное напряжение стеклопластиковой арматуры составляет 630 МПа, т. е. 45% ее кратковременной прочности.

Таким образом, была создана надежная конструкция монолитных электролизных ванн, серийный выпуск которых был налажен в тресте Казцветметремонт. С 1976 г. изготовляют ванны только со стеклопластиковой арматурой. Такие ванны по многим показателям значительно лучше, чем армированные стальной арматурой.

Осваивается производство различных армополимербетонных емкостей и баковой аппаратуры — сборников кислот, мешалок и др., проводятся работы по изготовлению несущих конструкций подванной этажерки цехов электролиза цинка [32].

Внедрение баковой аппаратуры и строительных конструкций из армополимербетона дало возможность отказаться от различных химически защитных футеровок,

8* Зак. 251

сэкономить 1500 т свинца, значительное количество графитовых блоков и других дефицитных материалов и, что не менее важно, повысить качество получаемых цветных металлов.

Общий объем внедрения армополимербетонных конструкций на предприятиях цветной металлургии составляет более 20 тыс. м³, а годовой экономический эффект от их внедрения около 10 млн. руб. [92, 116].

Крупногабаритные травильные ванны длиной около 12 м и массой до 80 т действуют на Днепропетровском трубопрокатном заводе имени В. И. Ленина. При изготовлении таких емкостей внутренняя часть опалубки имела податливые компенсаторы усадочных деформаций. Толщину и количество эластичных прокладок определяли расчетным путем с учетом линейной усадки полимербетона. Кроме того, для снижения усадочных напряжений в состав полимербетона вводили пластификаторы.

Для предотвращения образования трещин между фундаментом и днищем травильной ванны предусматривался разделительный слой из двух слоев рулонного гидроизоляционного материала и графитового порошка между ними. Графитовый порошок обеспечивает свободное скольжение днища ванны по основанию во время усадочных деформаций и в результате температурных деформаций в процессе эксплуатации [59].

В травильном отделении завода все травильные ванны с металлическими корпусами и многодельной футеровкой из кислотоупорного кирпича на андезитовой замазке были заменены на полимербетонные. Эксплуатация травильных полимербетонных ванн, содержащих 20%-ную серную кислоту с температурой 45—50°С показала, что полимербетон принятого состава обладает высокой химической стойкостью, хорошей сопротивляемостью истиранию и ударным воздействиям. На этом же заводе внедрены технологические резервуары для горячей (до 70°С) серной кислоты до 40%-ной концентрации.

На Солигорском калийном комбинате более 3 лет успешно эксплуатируются загрузочные бункера из армополимербетона размерами 3×1 и 2×1,5 м при толщине стенок 80 мм. Ранее использовались металлические бункера из стали толщиной 8—10 мм. Из-за интен-

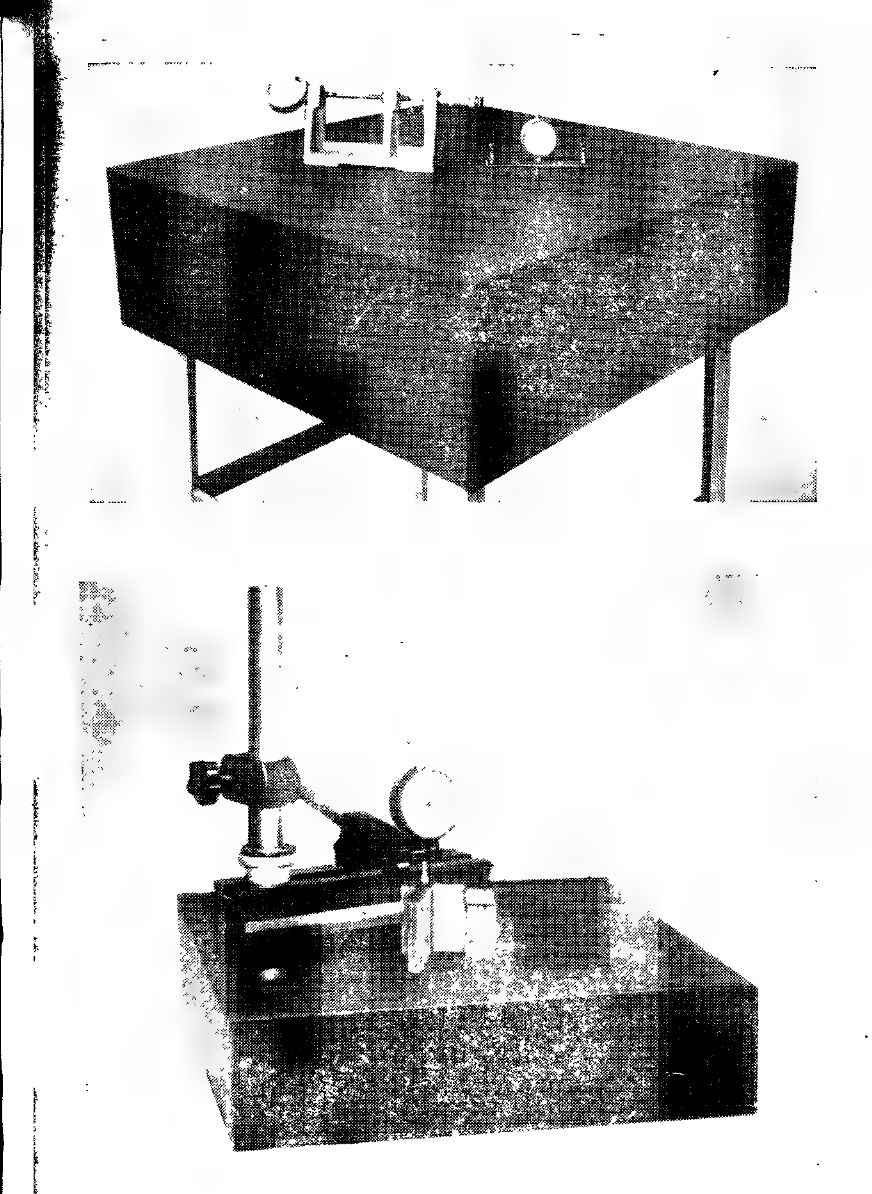


Рис. 66. Измерительные плиты из полимербетона на основе ФАЭД (вверху) и метилметакрилата (внизу)

сивной коррозии металлические бункера приходилось менять через 6—10 мес эксплуатации.

Исследования, выполненные в НИИЖБе совместно

с ЭНИМС, показали, что для изготовления базовых деталей станков и измерительных плит с успехом могут быть использованы полимербетоны типа ФАЭД и особенно перспективны полимербетоны на основе метилметакрилата. Однако в последнем случае потребовалась специальная доработка связующего путем направленной модификации выпускаемого промышленностью метилметакрилата.

Измерительные полимербетонные плиты (рис. 66) как на основе ФАЭД, так и на основе ММА по своим характеристикам не уступают аналогичным плитам, изготовленным из монолитного гранита, а базовые детали опытных станков (рис. 67) отвечают техническим требованиям [15, 16, 17].

Зарубежный опыт. Промышленное производство полимербетонных изделий и конструкций в зарубежных странах сначала развивалось в направлении выпуска декоративно-отделочных и облицовочных материалов и изделий, применяемых в строительстве жилых и общественных зданий. При этом изготовление декоративно-отделочных плит, подоконных досок, лестничных маршей и тому подобных изделий осуществлялось несколькими, принципиально различными способами: 1) приготовление полимербетонной смеси, непрерывное формование плоской ленты заданной толщины, термообработка, обрезка продольных кромок по ширине и разрезка на заданную длину с последующей шлифовкой и полировкой лицевой стороны плитки; 2) приготовление полимербетонной смеси, формование плит в вертикальных многосекционных кассетах, термообработка, шлифовка и полировка лицевой поверхности; 3) приготовление полимербетонной смеси в смесителях периодического действия, формование блоков длиной 1500—2000 мм с заданными геометрическими размерами по сечению, термообработка, распиловка блоков на многопильных станках на необходимую толщину плиток с последующей шлифовкой и полировкой лицевой поверхности.

В настоящее время третий способ находит все большее распространение. При этом некоторые фирмы для снижения пористости и улучшения физико-механических свойств блоков и соответственно готовых плиток применяют новый способ формования, заключающийся в том, что в опалубку загружают сухую смесь заполнителей с последующим нагнетанием в закрытую форму по-

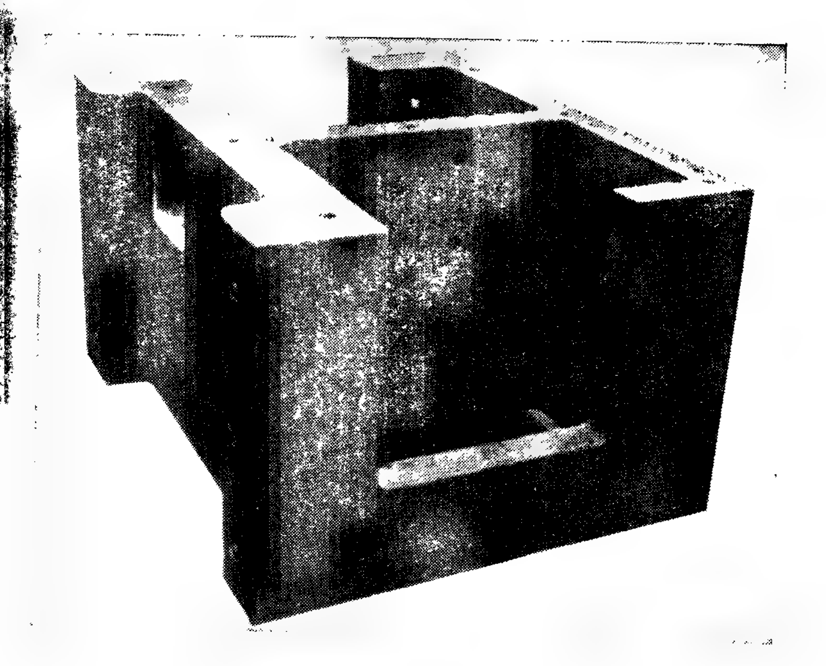


Рис. 67. Станина станка из полимербетона на основе смолы ЭД-22

лимерного связующего, состоящего из смолы, отвердителя и наполнителя.

Представляет интерес опыт французской фирмы «Перодо», которая спроектировала и изготовила полуавтоматическую линию (рис. 68) для массового производства листового полимербетона толщиной от 8 до 25 мм, имеющего фирменное название «Берок». Листовой полимербетон при толщине 8—10 мм используется в качестве наружного облицовочного слоя трехслойных панелей, а при толщине от 12 мм и выше — для пространственных несущих конструкций таврового или коробчатого сечения, склеиваемых из плоских элементов.

Промытый кварцевый песок со склада *1* конвейером подается в сушильный барабан *2* ($t = 150$°C), а затем в охладительный барабан *3* ($t = 80$°C). Из второго барабана песок элеватором направляется в бункер-накопитель *4*. Во втором бункере *5* хранится кварцевая мука. Песок и кварцевая мука (73% по массе песка и 20% по массе кварцевой муки) при помощи весовых дозаторов *8* подаются в специальный смеситель *9*. Сюда же одновременно поступает эпоксидная смола (5%) и аминный

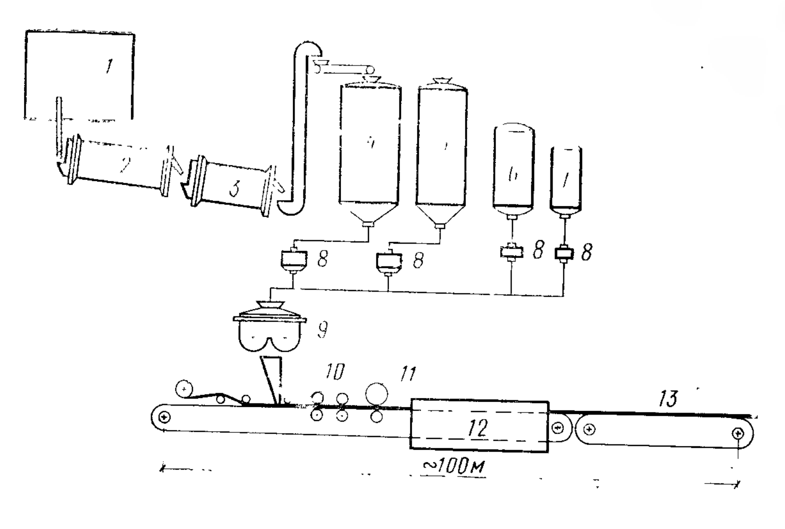


Рис. 68. Принципиальная схема поточной линии по производству листового полимербетона

1 — склад песка; *2, 3* — барабаны для сушки и охлаждения песка; *4, 5* — бункера для песка и муки; *6, 7* — емкости для смолы и отвердителя; *8* — дозаторы; *9* — смеситель и распределительное устройство; *10* — валки калибровки смеси по толщине; *11* — валки для прессования смеси; *12* — термокамера; *13* — участок продольной и поперечной распиловки

отвердитель (2%), которые хранятся в бункерах *6* и *7*. Перемешанная масса выгружается в распределительный бункер *10*, из которого она равномерно шириной примерно 3 м распределяется на бумажном листе, укладываемом на стальные плиты конвейера. Затем масса калибруется двумя парами валков *11* и обжимается третьей парой валков *12* с удельным давлением 16 МПа. Сформованный лист попадает в камеру термообработки *13*. Термообработка проводится при 80°С в течение 1,5—2 ч. После камеры термообработки алмазными пилами обрезаются боковые кромки. Далее лист разрезают на нужные размеры и с помощью вакуумных захватов снимают с конвейера. Скорость движения конвейера 1—2 м/мин. Меньшая скорость предусмотрена для плит толщиной более 12 мм. Производительность линии при ширине листа 2,7 м 160—320 м²/ч.

Техническая характеристика листового полимербетона «Берок»

Плотность, кг/м³	2200
Предел прочности, МПа:	
при сжатии	120—150
» изгибе	27—40
» растяжении	12—27
Модуль упругости при сжатии	45·10³
Коэффициент температурных деформаций	(12,5—15,6)10⁻⁶
Долговечность (по данным ускоренных испытаний), годы	20

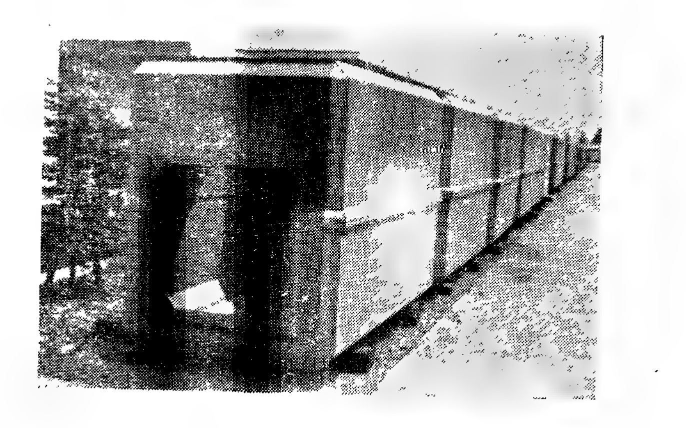
В последние годы фирмы Японии, США, ФРГ и других высокоразвитых зарубежных стран приступили к промышленному производству полимербетонных строительных конструкций [102, 157, 162]. Так, японские фирмы «Мейхан резин конкрит индустриз», «Чуо козан», «Нишинихон козан» и др. организовали промышленный выпуск колодцев для кабельных линий из полимербетонов на полиэфирных смолах (рис. 69, *а*). Их суммарное производство составляет 20 000 т в год. Полимербетонные трубы (69, *б*) выпускают фирмы «Хокусан Резинкон», «Куримато айрон уорикс» и др. При этом производство полимербетонных труб осуществляется двумя способами: центрифугированием и методом экструзии. Трубы, изготавливаемые методом экструзии, представляют в поперечном сечении слоистую конструкцию из полимерраствора, армированного стекловолокном [108]. Выпуск таких труб достигает 30 000 т в год.

В Японии построены три станции для измерения земного магнетизма с использованием полимербетонных панелей, армированных стеклопластиковой арматурой.

Осваивается также производство лотков, крышек для люков колодцев телефонных кабелей и водосточных желобов, тротуарных плиток, черепицы и других изделий и конструкций из полиэфирных полимербетонов.

Западногерманская фирма «Гралитбетон» разработала новый вид мелкозернистого полимербетона с расходом полимерного связующего около 5% и освоила промышленное производство строительных изделий и конструкций довольно широкой номенклатуры, начиная от стеновых блоков, панелей и перегородок и кончая тротуарными и отделочными плитками и другими изделиями.

Технологический процесс получения изделий и конструкций из гралитбетона состоит из следующих основных операций: песок, полимерное связующее и, при необходимости, красители смешиваются в турбулентном смесителе. Затем в специальных формах, имеющих на-



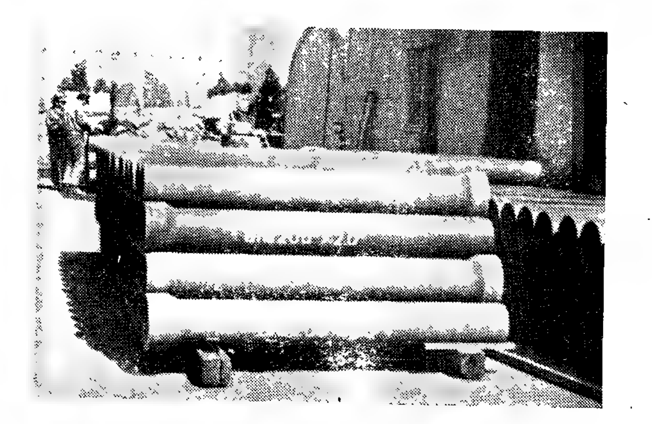


Рис. 69. Полимербетонные конструкции, выпускаемые японскими фирмами. Вверху — колодцы для кабельных линий, внизу — трубы для промышленных стоков

гревательные устройства, смесь виброформуется и прессуется. Время термообработки после виброформования составляет 20—30 мин. Гралитбетон имеет следующие основные характеристики: плотность 1600 кг/м³, прочность на сжатие 35–40 МПа, прочность на изгиб 11—12 МПа. Недостаток этого вида полимербетона — высокое водопоглощение до 16% и, как следствие, низкая морозостойкость, поэтому фирма в основном ориентируется на производство изделий и конструкций из гралитбетона в странах Ближнего Востока (Саудовская Аравия, Кувейт, Израиль и др.). Гралитбетон представляет несомненный интерес для использования на юге

Советского Союза и, в первую очередь, в Туркмении и Узбекистане.

В США полимербетоны применяются во многих отраслях строительства, но наиболее распространены полимербетоны на полиэфирных и фенольных смолах и мономерах винилового ряда [157, 161 166]. Например, фирма «Амоко Течейт» выпускает полимербетонные трубы диаметром от 300 до 3000 мм с толщиной стенки 8—15 мм. Исходными материалами для труб являются полиэфирная смола с соответствующими отвердителями (26—35%), кварцевый песок фракции 0,2—0,5 мм (40—45%) и стекловолокнистые армирующие материалы — стекложгут, стеклохолст и др. (30—35% по массе).

Основная операция при производстве труб фирмы «Амоко Течейт» — процесс послойного нанесения на вращающийся стальной сердечник в поперечном направлении стекложгутов и в продольном — стеклохолста, предварительно пропитанных полиэфирным связующим. В процессе намотки полиэфирная смола наполняется сухим песком путем его непрерывной посыпки из специального бункера. В качестве противоадгезионного слоя на стальной сердечник перед намоткой стеклоарматуры навивают целлофановую или лавсановую пленку.

Термообработка труб осуществляется в течение 60—90 мин при 160—170°С в термокамерах вместе со стальными сердечниками. После термообработки металлические сердечники извлекают с помощью гидродомкратов с предварительной подачей во внутреннюю полость сердечника сжатого воздуха при давлении 3—5 МПа, через отверстия, имеющиеся в цилиндре, для отрыва внутренней стенки трубы от сердечника.

Готовые трубы проходят гидравлические испытания при давлении до 20 атм. При гидравлическом испытании до разрушения трубы выдерживают от 4 до 6 МПа.

В зависимости от диаметра и напорности стоимость труб колеблется примерно от 30 до 100 долларов за 1 м.

В среднем в пересчете на трубы диаметром 1500 и длиной 6100 мм производительность завода составляет 100 м труб в смену. По данным фирмы, долговечность таких труб не менее 50 лет. Выпускаемые трубы успешно конкурируют со стальными, асбестоцементными и железобетонными. Трубы этой фирмы используются в напорных магистралях, для сброса агрессивных стоков в очистные сооружения и перекачки рапы (рис. 70),

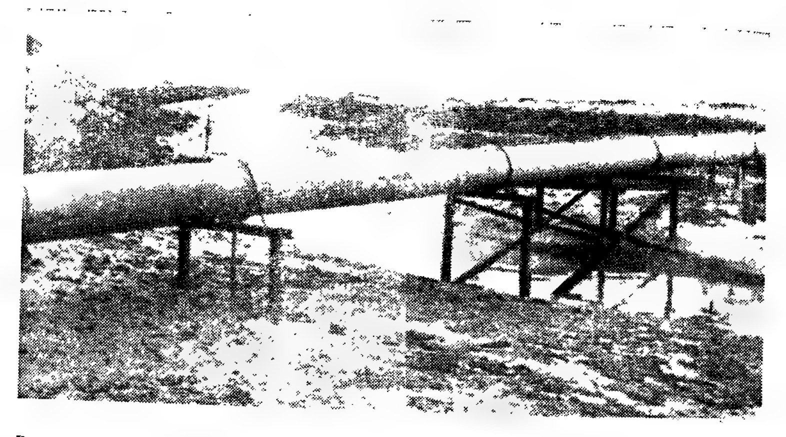


Рис. 70. Трубы, выпускаемые американскими фирмами для перекачки солевых растворов (рапы)

как обсадные трубы при бурении скважин, в трубопроводах для перекачки нефти.

Компания «Бондейт» разработала и выпускает отделочные плиты и стеновые панели из полимербетона на основе фенольных смол и органических наполнителей в виде древесных опилок, скорлупы орехов, шелухи риса и т. п. Полимербетоны на органических наполнителях имеют небольшую плотность при прочности на сжатие до 40 МПа. В этой же фирме разработаны технология и специализированное оборудование для производства полимербетонных дренажных труб, радионепрозрачных плиток и блоков с углеродсодержащими наполнителями, а также полимербетона на основе ММА для объектов военного назначения, в том числе для строительства спецпомещений и оперативного ремонта взлетно-посадочных полос аэродромов.

Электроизоляторы из полимербетонов на основе полиэфирных смол взамен фарфоровых выпускает компания «Линдсей Индастрис». Испытания таких изоляторов показали, что они выдерживают напряжение до 250 кВ, в то время как у фарфоровых изоляторов аналогичных размеров при 235 кВ наблюдается электропробой.

В Брукхейвенской национальной лаборатории разработаны новые термостойкие составы полимербетона на основе комплексного связующего следующего состава, %: стирол — 50, акрилонитрил — 35, акрилоамид — 5 и

дивинилбензол — 10. В качестве наполнителя использовали песок. Такие полимербетоны обладают высокой прочностью и термостойкостью. После выдерживания в солевом растворе при 235°С в течение 240 сут образцы не только не снизили прочностных характеристик, но даже увеличили. Контрольные образцы имели прочность на сжатие 181 МПа после испытаний 204 МПа.

Американские специалисты считают, что одной из рациональных областей применения термостойких полимербетонов могут быть трубы для геотермальных установок с температурой подземных вод, содержащих большое количество минеральных солей, до 350°С [157, 159].

Во многих странах большой интерес вызывает применение полимербетонов в электротехнической промышленности, машино- и станкостроении для замены фарфора и других изоляционных материалов, серого чугуна или стальных сварных конструкций. Например, в электротехнической промышленности полимербетон как материал, обладающий высокими диэлектрическими характеристиками, используют для изготовления различного вида изоляторов, кабельных муфт, смотровых колодцев, плит для распределительных щитов, шкафов для разводки электрических сетей, ящиков для счетчиков и др.

В машиностроении из полимербетона на основе полиэфирных смол изготовляют корпуса редукторов, центробежных насосов и других корпусных конструкций взамен серого чугуна [78]. При достаточно высоком качестве оснастки гнезда под подшипники формуются с высокой точностью и не требуют дополнительной механической обработки. Использование полимербетонов в машиностроении существенно упрощает технологию, позволяет резко сократить трудоемкость, так как отпадают операции механической обработки, а использование 1 т полимербетона обеспечивает экономию около 4 т литейного чугуна.

Однако наибольший эффект был получен при использовании полимербетонов для изготовления станин высокоточных — прецизионных станков. Это объясняется тем, что при значительном увеличении скорости резания и соблюдении, а во многих случаях и значительном повышении точности обрабатываемых деталей одним из сдерживающих факторов является низкая демпфирую-

щая характеристика чугунных или стальных станин станков [163, 164].

Многочисленные исследования швейцарских и западно-германских специалистов показали, что многие виды полимербетонов обладают очень высокими демпфирующими характеристиками (рис. 71), а их использование в корпусных деталях станков позволяет резко повысить точность и производительность.

Швейцарская фирма «Штудер» одна из первых организовала изготовление станин шлифовальных станков из полимербетонов на основе эпоксидных смол. Затем полимербетоны на различных смолах стали использоваться для изготовления базовых деталей шлифовальных, фрезерных, координатно-расточных и других точных станков, а также измерительных плит в ФРГ, Англии и Японии [160].

Комплексные исследования полимербетонов для использования в станкостроении проводятся в ФРГ в следующих основных направлениях: разработка и совершенствование полимерных материалов для полимербетонов (фирма «Рем»); совершенствование машин и оборудования для приготовления качественного полимербетона (фирмы «Респекта» АДМ и др.); исследования различных видов полимербетонов (технологические институты в Дармштате и Ахене).

Различные фирмы и организации, участвующие в этих работах, довольно тесно связаны между собой на основе научно-технических и коммерческих интересов.

По данным вышеуказанных институтов ФРГ, наиболее перспективны полимербетоны на основе полиэфирных смол и особенно на основе мономера метилметакрилата. Эти виды полимербетонов имеют по сравнению с цементными и другими видами полимерных бетонов следующие преимущества: более высокий предел прочности на сжатие и растяжение, возможность изготовления базовых деталей без стальной арматуры, более краткий цикл изготовления деталей; возможность использования полимербетонов непосредственно на рабочих поверхностях, например, в измерительных плитах, высокую стойкость к воздействию внешней среды (масла, смазочно-охлаждающих жидкостей и т. д.) и, как следствие, отсутствие их специальной защиты; возможность крепления стальных направляющих и закладных деталей как в процессе формования базовых деталей, так и путем при-

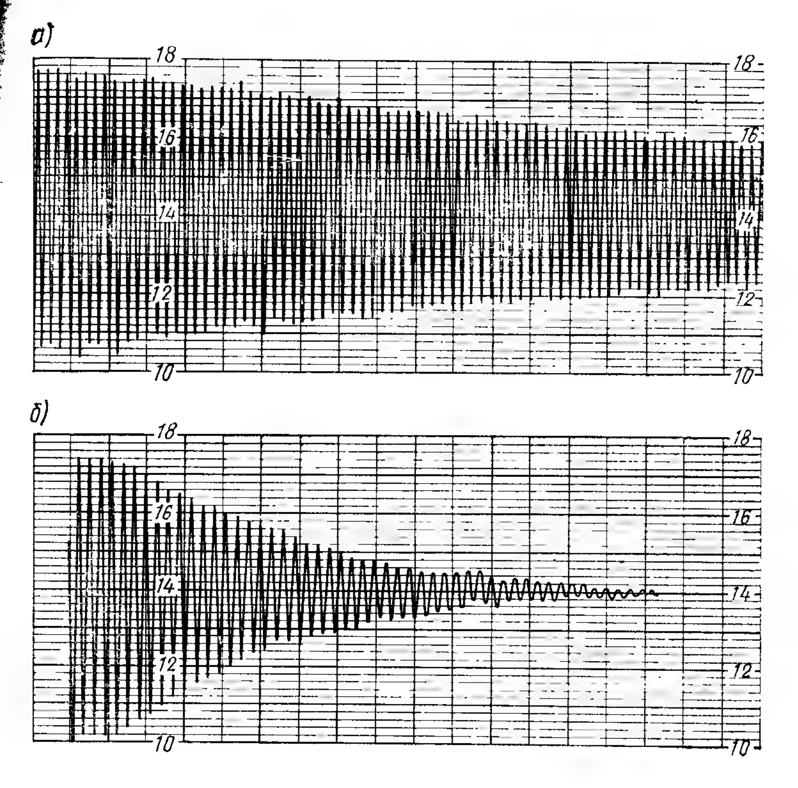


Рис. 71. Демпфирующие характеристики чугунной (*а*) и полимербетонной (*б*) станины станка

клеивания к готовым станинам, высокие демпфирующие характеристики.

Фирма «Респекта» приступила к серийному выпуску второго поколения машин типа ДВ-31, ДВ-71 и ДВ-101, для непрерывного приготовления полимербетонных смесей, в которых учтен многолетний опыт эксплуатации ранее выпускавшихся машин, технологические особенности новых видов полимербетонов и последние технические достижения. Эти машины в наибольшей степени отвечают возможности качественного изготовления базовых деталей станков [165].

В отличие от ранее выпускавшихся у этих машин пульт управления упрощен и смонтирован в верхней части, что позволило существенно уменьшить габаритные размеры. Шнековое устройство выполнено из специальных сталей и твердых сплавов, позволяющих ис-

пользовать горные породы высокой твердости вплоть до корунда, карбида кремния и стальных фибр длиной до 30 мм. Кроме того, машины типа ДВ-71 снабжены специальным устройством для резки стекложгутов и подачи стеклофибр в шнековое устройство, что обеспечивает возможность при необходимости осуществлять дисперсное армирование полимербетона. Производительность машин ДВ-31, ДВ-71 и ДВ-101-30, 70 и 100 кг/мин соответственно.

Значительное внимание полимербетонам уделяется и в странах социалистического содружества Болгарии, Венгрии, ГДР, Польши, Чехословакии и др. Например, в Болгарии исследовались легкие и тяжелые полимербетоны на полиэфирных смолах, в Румынии — мелкозернистые полимербетоны на основе фурановых смол и полимеррастворы для монолитных химически стойких полов на основе модифицированных эпоксидных смол, в Чехословакии — полимербетоны на основе фурановых смол и фурилового спирта. К наиболее интересным работам в Чехословакии относят изготовление трубопроводов для сброса агрессивных промышленных стоков из полимербетонных колец диаметром 1350, длиной 3000 и толщиной стенки 40 мм, а также двухслойных труб диаметром 1800 и длиной 2000 мм с внешним слоем из цементного бетона и внутренним слоем толщиной 20—30 мм из полимербетона, выполненных методом последовательного центрифугирования или вертикального виброформования.

Полимербетон был применен при строительстве нового магистрального канализационного коллектора, пересекающего Прагу с юга на север [156]. Общая длина этого коллектора более 11 км. Внутренний диаметр коллектора на различных участках 2000—3600 мм. На специализированном предприятии методом вибропрессования изготовляли сегменты заданной кривизны из полимербетона на фурановых смолах длиной 1490 и шириной 900—1000 мм. Масса каждого сегмента 60—70 кг.

Эти сегменты собирали на специально разработанной сборно-разборной металлической опалубке длиной до 3000 мм, наружный диаметр которой соответствовал внутреннему диаметру заданного участка коллектора. Сегменты стягивали проволокой, стыки между сегментами заделывали временными резиновыми прокладками. Затем опалубку вместе с сегментами устанавливали на место монтажа краном, если коллектор проходил в открытой траншее, или перемещали с помощью специальных тележек, если коллектор прокладывали в туннеле. Смонтировав две-три секции опалубки, производили бетонирование коллектора цементным бетоном.

После набора бетоном достаточной прочности конструкцию опалубки переводили в транспортное положение и с помощью автокара вывозили из коллектора. Затем резиновые прокладки убирали и стыки между сегментами заделывали полимерраствором на основе эпоксидных смол.

По сравнению с первоначальным вариантом проекта, в котором защитная облицовка внутренней поверхности коллектора предусматривалась из кислотоупорного кирпича, в принятом варианте трудоемкость строительства уменьшилась в 3 раза при прокладке коллектора в туннеле и в 6 раз при прокладке в траншеях. Экономия рабочей силы составила 70%.

Далеко не полный обзор применения полимербетонов в Советском Союзе и в развитых зарубежных странах показывает, что эти новые и прогрессивные материалы используются в различных областях строительства. При этом номенклатура изделий из полимербетонов непрерывно расширяется.

Глава 12. ЗАВОДСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

12.1. Изготовление полимербетонных изделий и конструкций малыми сериями

Комплексные экспериментально-теоретические исследования в области физико-химических основ структурообразования и рациональной технологии высокоэффективных полимербетонов, в том числе исследования модели образования клеящей мастики — микроструктуры и макроструктуры полимербетона, морфологии надмолекулярных образований в зависимости от состава, температуры и усадочных напряжений, основных параметров приготовления, виброформования и термообработки, выполненные лабораторией полимербетонов НИИЖБа совместно с Институтом физической химии АН СССР, позволили получить оптимальные составы полимербетонов и их расчетные характеристики. В настоящее время дей-

ствует около 12 производств армополимербетонных конструкций и изделий. В Джезказгане выпускают полимербетонные блоки, колонны, фундаментные башмаки и др., в Светлогорске — фундаменты под насосы, плиты перекрытия, плиты для покрытия пола, в Ашхабаде и Таллине — декоративно-отделочные полимербетонные плиты, в Краснодарском крае — теплые и химически стойкие полимербетонные плиты для полов животноводческих помещений, Прокопьевске — полимербетонные тюбинги для шахтной крепи, Усть-Каменогорске — электролизные ванны и другие химически стойкие конструкции.

Цех по производству полимербетонов в Усть-Каменогорске производительностью около 1,5 тыс. м³ в год различных химически стойких армополимербетонных конструкций, и в первую очередь электролизных ванн, состоит из следующих отделений: дробильно-сортировочного, сушильно-накопительного, изготовления полимербетонных конструкций, склада материалов и готовой продукции. Кроме того, в цехе введена в эксплуатацию автоматизированная линия по изготовлению стеклопластиковой арматуры годовой производительностью 10 т [138, 139].

Крупный заполнитель (кварц, андезит) поступает на площадку дробильно-сортировочного отделения, где подвергается двухстадийному дроблению: вначале на щековой дробилке, затем на валковой дробилке для окончательного дробления до нужных фракций. Полученный щебень по фракциям подается конвейером в бункера сушильно-накопительного отделения. В бункерах установлены паровые регистры для сушки наполнителей и заполнителей. При необходимости заполнители дополнительно сушат во вращающейся барабанной печи.

Наполнители и заполнители по фракциям из сушильно-накопительного отделения питателем и элеватором подают в бункера для щебня, песка и андезитовой муки. Смолу ФАМ загружают в накопительную емкость, бензолсульфокислоту — в бак с водяной рубашкой для расплавления. Щебень, песок и андезитовую муку с помощью дозаторов подают в бетоносмеситель. Смолу ФАМ и бензолсульфокислоту дозаторами подают в смеситель для перемешивания в течение 15—20 с. Затем полученное связующее поступает в бетоносмеситель, где перемешивается с наполнителями и заполнителями.

Сборку опалубки и натяжение стеклопластиковой арматуры осуществляют на стенде. Затем опалубку устанавливают на тележку и лебедкой подают под бетоносмеситель для загрузки полимербетонной смесью, после чего мостовым краном ее ставят на вибростол для виброуплотнения. Для более качественного виброуплотнения крупногабаритных изделий типа электролизных ванн на боковых стенках опалубки предусмотрены навесные вибраторы. Сформованное изделие вместе с опалубкой помещают в термокамеру, в которой осуществляется термообработка.

Стеклопластиковую арматуру изготовляют на автоматизированной линии, которая состоит из шпулярника, узлов пропитки и термообработки, намотки готовой продукции и пульта управления.

Однако перечисленные предприятия, в том числе и цех в Усть-Каменогорске, уже не отвечают современным требованиям. Поэтому разработан проект высокомеханизированного завода, конвейерная система которого позволяет выпускать полимербетонные изделия и конструкции широкого профиля для промышленного, сельскохозяйственного и гражданского строительства.

12.2. Серийное производство на поточных линиях

При разработке технологии и проекта завода использован опыт работы действующих цехов в Усть-Каменогорске, Джезказгане, Московского медеплавильного и медеэлектролитного завода, а также опыт изготовления полимербетонных конструкций на Алмалыкском и Балхашском горно-металлургических комбинатах [138, 139].

Особенностями разработанной технологии являются:

возможность получения полимербетонных изделий с однородной структурой и постоянными физико-механическими свойствами;

цикличность или непрерывность технологического процесса, которые определяются габаритами изготовляемых изделий и видом связующего. Операции виброформования, термообработки, нанесения защитного покрытия осуществляются на движущемся напольном конвейере. При этом тепловая обработка изделий осуществляется по ускоренному режиму в специальных печах аэродинамического прогрева ПАП;

универсальность. На одном конвейере можно изго-

товлять детали различных размеров и формы — сплошные, ребристые и пространственные из тяжелого полимербетона или легкого (на керамзитовом или аглопоритовом заполнителе). Максимальный размер изделий: длина 12 000, ширина 3000 и высота 3000 мм. Изменение номенклатуры изделий связано с незначительными затратами по переоснастке форм;

изготовление крупноразмерных изделий с высокой степенью готовности. Это позволяет сократить затраты труда на строительстве и сроки возведения зданий и сооружений;

обеспечение заданной производительности от 5000 до 10 000 м³/год в зависимости от количества и производительности принятого оборудования.

По разработанной технологии можно выпускать конструкции из полимербетонов на основе фурановых смол типа ФА или ФАМ, полиэфирных типа ПН-1, карбамидно-фурфурольных, метилметакрилата и др. [138, 139].

Технология полимербетонных изделий включает четыре основных передела: подготовку составляющих, приготовление полимербетонной смеси, формование и виброуплотнение изделий и их термообработку (рис. 72).

Подготовка составляющих. Кислотостойкие песок и щебень поступают железнодорожным или автомобильным транспортом и разгружаются на складе заполнителей, откуда песок и щебень с помощью ленточного питателя подают в бункера.

Из бункеров песок и щебень через систему питателей ленточного конвейера и элеватора подают и просеивают на грохоте и далее направляют в сушильные барабаны.

Температура материала при выходе из сушильного барабана около 100°С. Из сушильного барабана песок и щебень подают в охладительный барабан, в котором материал охлаждается до 30°С. Затем с помощью элеватора песок и щебень поступают в расходные бункера над смесителем.

Из промежуточного бункера часть щебня фракций 2—3 мм подается ленточным питателем на противоточную струйную мельницу, где его измельчают до крупности частиц 30—40 мкм. Измельченный щебень пневмотранспортом подается в осадительные циклоны, откуда через шлюзовые питатели он поступает в расходный бункер микронаполнителя.

Смола ФА (ФАМ) или другое связующее поступает

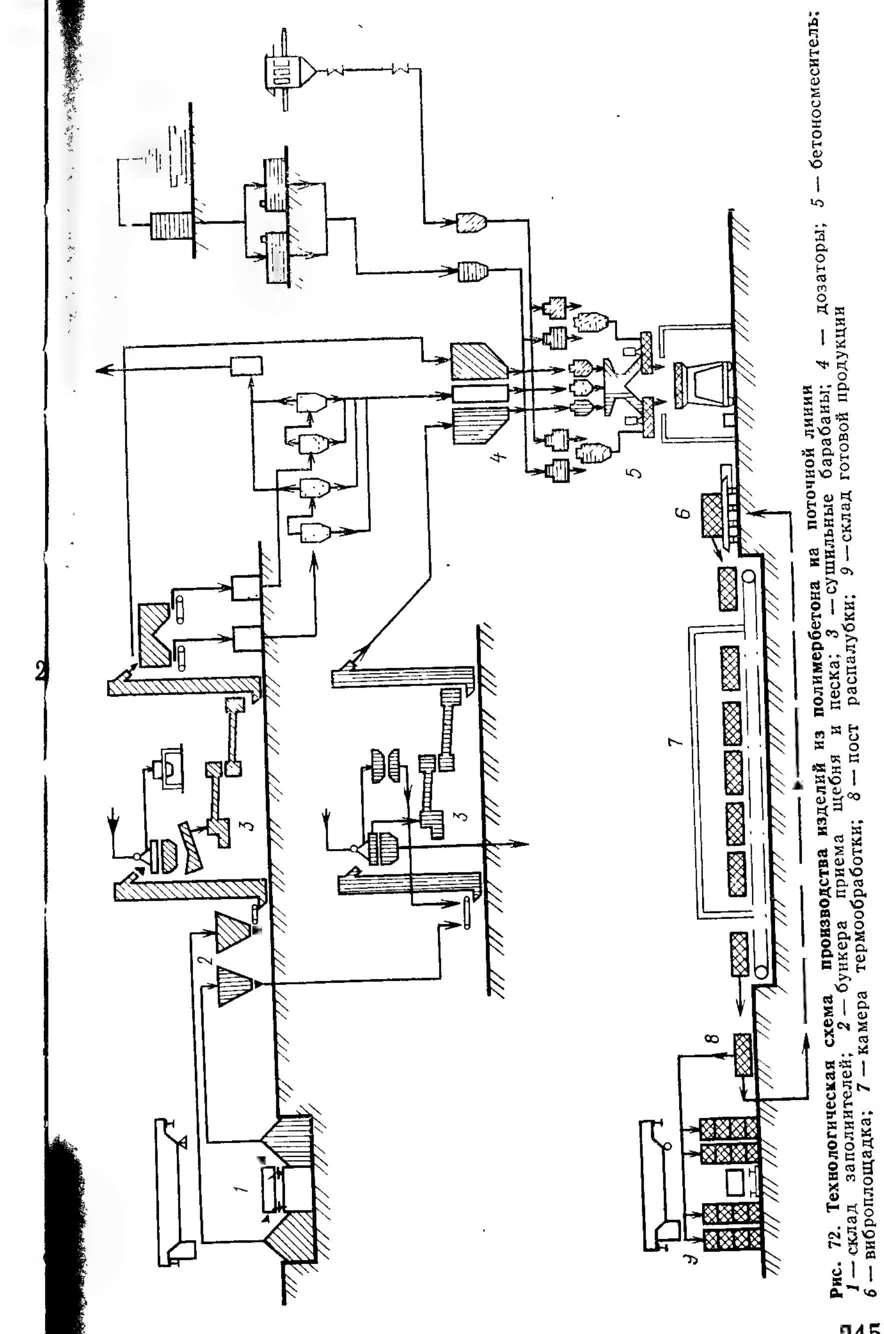


Рис. 72. Технологическая схема производства изделий из полимербетона на поточной линии
1 — склад заполнителей; 2 — бункера приема щебня и песка; 3 — сушильные барабаны; 4 — дозаторы; 5 — бетоносмеситель; 6 — виброплощадка; 7 — камера термообработки; 8 — пост распалубки; 9 — склад готовой продукции

на склад материалов в бочках или железнодорожных цистернах, где их переливают в горизонтальную цельносварную емкость объемом 25 м³. Со склада смолу перекачивают по теплоизолированному трубопроводу центробежными насосами в расходную емкость объемом 2 м³ производственного отделения, откуда он самотеком поступает на дозаторы узла смешения.

Бензолсульфокислоту со склада в производственное отделение транспортируют расплавленной. Для этого предварительно вскрытые барабаны с БСК устанавливают отверстиями вниз в камеры с подогревом, где кислоту нагревают и плавят. По мере расплавления она из барабанов вытекает в обогревательный бак-накопитель. При накоплении 1,5—1,8 т и достижении температуры расплава 50—60°С кислоту перекачивают по обогреваемому теплоизолированному трубопроводу лабиринтным насосом в вертикальную обогреваемую расходную емкость объемом 2 м³, откуда она самотеком поступает на дозаторы узла смешения производственного отделения.

Температура ФАМ при подаче в дозаторы должна быть не более 25—30°С, БСК — 40—45°С. Камеры для разогрева, бак-накопитель, насосы, арматуру, трубопроводы и расходную емкость для БСК выполняют из кислотостойкой стали 12Х18Н10Т.

Составляющие дозируют серийными дозаторами, которые используют при изготовлении цементного бетона. Точность дозировки: ФАМ, БСК и микронаполнитель — ±1%; заполнители средней и крупной фракции (песок, щебень) — ±2% по массе.

Приготовление полимербетонной смеси происходит в два этапа: на первом готовят связующее, смешивая смолу, микронаполнитель, пластификатор и отвердитель, на втором — перемешивают готовое связующее с крупным и мелким заполнителями в бетономешалках принудительного действия.

Связующее приготовляют смешением отдозированных микронаполнителя, пластификатора, смолы и отвердителя в непрерывно работающем турбулентном смесителе. Время перемешивания загруженных компонентов не более 30 с.

Полимербетонную смесь готовят последовательным смешением сухих заполнителей (песка и щебня), затем в непрерывно работающий бетоносмеситель подают связующее. Время смешения заполнителей (сухой смеси) 1,5—2 мин; сухой смеси заполнителей со связующим — 2 мин; выгрузки полимербетонной смеси — 0,5 мин. Песок и щебень подаются в бетоносмеситель дозаторами. Смеситель должен быть оборудован термодатчиками и аварийным устройством для подачи воды при внезапной аварии или при нарушении технологического процесса, когда необходимо остановить реакцию структурообразования полимера.

Запорная арматура аварийной подачи воды должна быть полностью герметичной, исключающей попадание воды в смеситель.

Формование и уплотнение полимербетонной смеси. Полимербетонную смесь подают в бетоноукладчик подвесного типа с передвижным бункером и заглаживающим устройством, который равномерно распределяет полимербетонную смесь по форме изделия.

Уплотняют полимербетонную смесь на резонансной виброплощадке с горизонтально направленными колебаниями. Амплитуда колебаний 0,4—0,9 мм по горизонтали, 0,2—0,4 мм по вертикали, частота 2600 кол/мин. Время виброуплотнения 2 мин.

Укладку и виброуплотнение смеси производят в закрытом помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией. Одновременно с формованием полимербетонных конструкций формуют контрольные образцы размером 100×100×100 мм для определения прочности полимербетона на сжатие. На каждое изделие из полимербетона объемом 1,5—2,4 м³ изготовляют три контрольных образца.

Термообработка полимербетонных изделий. Для получения изделий с заданными свойствами в более короткие сроки их направляют с помощью напольного конвейера в камеру термообработки. Термообработку изделий проводят в печи аэродинамического нагрева, типа ПАП, обеспечивающей равномерное распределение температуры по всему объему.

После тепловой обработки готовые изделия автоматически перемещаются конвейером в технологический пролет, извлекаются из формы и направляются на склад готовой продукции. Освободившуюся форму очищают от посторонних предметов и остатков полимербетона и готовят к формованию очередного изделия.

Весь завод обслуживают 20 человек при работе в две смены. Все операции в соответствии с принятой техно-

логией максимально механизированы и автоматизированы. Мощная приточно-вытяжная вентиляция обеспечивает нормальные условия работы в цехе. Отходящие газы на специальной установке сжигаются. Производственные стоки направляются в очистные сооружения, запыленный воздух подается на тонкую очистку в систему пылеулавливания.

В цехе могут быть предусмотрены отделения для получения стеклопластиковой арматуры, приготовления полимеррастворного компаунда на основе смолы ФАМ в виде двух упаковок: сухой смеси микронаполнителя, песка и отвердителя и смолы с модифицирующей добавкой. Полимерраствор из этих двух упаковок готовится непосредственно на строительной площадке путем их перемешивания. В цехах системы Минцветмета предусмотрены отделения приготовления специальных ампул для крепления горных выработок.

Эксплуатация ванн электролиза цинка и меди из полимербетонов в течение 15 лет показала надежность применяемого материала в емкостных сооружениях. Это позволило разработать конструкции баковой аппаратуры сгустителей, баков-мешалок, пачуков, отстойников, башен и сборников сернокислотного производства, причем особое внимание было обращено на конструктивное решение стыков и их герметизацию. Отдельные элементы между собой соединяют стальными болтами или арматурными преднапряженными стержнями. Для герметизации стыков служат резиновые прокладки. В целях повысить трещиностойкость конструкций отдельные элементы аппаратов выполняют предварительно напряженными.

При проектировании баковой аппаратуры особое внимание уделяют расчету на воздействие повышенных температур, которые вызывают значительно большие усилия, чем механические. Строительные конструкции и баковую аппаратуру рассчитывали на ЭВМ.

Для повышения долговечности и экономии металла в изделиях полностью исключены стальные закладные элементы, выступающие на поверхности конструкций. Соединение последних между собой и их крепление в полимербетоне предусмотрено на арматурных штырях и с помощью полиэтиленовых болтов.

Для строповки конструкций использованы специальные полиэтиленовые закладные детали, позволяющие применять съемные строповочные элементы.

В последнее время все больший интерес проявляется к строительным отделочным материалам из полимеррастворов и полимербетонов на основе полиэфирных смол, метилметакрилате и других связующих. Особенно значителен этот интерес в тех районах, в которых отсутствуют запасы мрамора и других природных отделочных материалов. Например, в Туркменской ССР имеются практически неограниченные запасы каракумских барханных песков и весьма ограничены месторождения природных отделочных материалов. Поэтому один из первых цехов для получения полимербетонных отделочных плит был построен на Ашхабадском комбинате строительных материалов и конструкций. В разработанный состав входит более 50% барханных песков, такой полимербетон получил название «барханлит»[1]. Это мелкозернистый полимербетон, состоящий из местных наполнителей, заполнителей и синтетического связующего.

По разработанной технологии из барханлита можно получать изделия с однородной структурой, постоянными физико-механическими свойствами, широкой цветной гаммой. Формование, виброуплотнение и термообработка изделий осуществляются на движущемся конвейере. Тепловая обработка изделий по ускоренному режиму производится в специальных камерах полимеризации. На поточной линии можно изготовлять детали различных размеров и конфигурации из тяжелого или легкого полимербетона. Максимальный размер изделий 120×80×20 см. Изменение номенклатуры изделий связано с незначительными затратами на переоснастку форм.

Производительность цеха от 25 000 до 50 000 м³ изделий в год. Разработанная технология позволяет получать изделия из барханлита на основе полиэфирных смол и метилметакрилата. Технология включает четыре основных передела: подготовка составляющих приготовление барханлитовой смеси, формование, уплотнение изделий и их термообработка.

Компоненты барханлита — горномытый и барханный песок доставляют железнодорожным или автомобильным транспортом и выгружают в приемный бункер, из которого раздельно инертные материалы ленточным кон-

[1] В Институте сейсмостойкого строительства Госстроя ТССР.

вейером подают в сушильный барабан, температура материала при выходе из барабана составляет 100—115°C. Из сушильного барабана с помощью элеватора заполнители поступают на просеивание в сито-бурат, а после просева — в бункер-накопитель. Из бункера-накопителя ковшовым элеватором заполнители направляются в расходные бункера отдельно по фракциям. Микронаполнитель (барханный песок) после помола в шаровой мельнице тоже через элеватор поступает в расходный бункер. Сухие компоненты отвешивают весовыми дозаторами и подаются ленточным конвейером и элеватором в смеситель принудительного действия емкостью 250 л для предварительного перемешивания. После перемешивания с помощью ленточного конвейера сухие компоненты транспортируют в расходный бункер смесительной установки.

Полиэфирную смолу ПН-1 или другое связующее, а также отвердитель со склада материалов по трубопроводу насосом перекачивают в расходные емкости — для смолы, инициаторов полимеризации и ускорителя твердения.

Приготовление полимербетонной смеси осуществляют в смесительной установке «Респекта» (ФРГ) непрерывного действия со шнековой смесительной головкой. Режим подготовки компонентов и приготовления смеси регулируют с пульта управления. Полимерное связующее (ПН-1 или ПН-3) перед подачей в смесительную головку нагревают до 50—60°C в самой установке.

В смесительную головку установки отдельно подают полимерное связующее, сухую смесь сыпучих компонентов, инициатор полимеризации, ускоритель и пигмент. По ходу шнека связующее непрерывно перемешивается сначала со смесью сыпучих компонентов, инициатором полимеризации и ускорителем, а в конце смесительной головки — с пигментом. Готовая полимербетонная смесь заливается в подготовленную форму непосредственно со смесительной головки установки. Непрерывная подача полимербетонной смеси в одну форму зависит от типоразмеров изделия и производительности смесительной головки.

Поверхность плит выравнивают вручную специальным фторопластовым шпателем и вибрированием непосредственно в форме на горизонтальном вибростоле с частотой колебаний 2500—3000 и амплитудой 0,5 мм в течение 15—20 с.

Фактурный слой барханлитовых облицовочных плит наносят до формовки смеси на специальном посту путем заливки фактурной композиции на поддон формы с последующим выравниванием ее фторопластовым шпателем и частичным отверждением в камере непрерывного действия при температуре 50±10°C в течение 25—30 мин. Форма с фактурным слоем с помощью рольганга подается на пост формовки. С поста формовки формы с уплотненными барханлитовыми смесями по рольгангам поступают в камеру полимеризации, по которой они непрерывно движутся в течение 45—60 мин. Температура в камере полимеризации для плит на основе полиэфирных смол 80±10°C, а для плит на основе метилметакрилата — 30±10°C.

После камеры полимеризации из форм извлекают готовые изделия. Затем плиты сортируют и отправляют на посты маркировки, технического контроля, упаковки и далее на склад готовой продукции. Освободившиеся формы подают на пост подготовки, где их чистят, смазывают и направляют через камеру на пост формовки. На пост формовки изделия формы поступают, подогретые до 30—40°C для ускорения полимеризации полимербетонной смеси.

В настоящее время изготовление полимербетонных отделочных плит организовано многими зарубежными фирмами. Однако следует отметить, что независимо от принятой технологии (формование непрерывной ленты заданной толщины с последующей разрезкой на необходимые размеры алмазными пилами или формование монолитных блоков с их разрезкой на многопильных станках) лицевая сторона полученных плит подвергается шлифовке и полировке. Отличительная особенность технологии барханлитовых плит — формование полимербетонной смеси в горизонтальных формах со стеклянным или шлифованным до 7 класса металлическим поддоном. Специально разработанная разделительная смазка в сочетании с такими поддонами позволяет получить лицевую поверхность плит, не требующую шлифовки и полировки.

Весь цех обслуживает 12 человек при односменной работе. В соответствии с принятой технологией все операции максимально механизированы и автоматизированы. Приточно-вытяжная вентиляция обеспечивает нормальные условия работы. При производительности цеха

25 000 м³ изделий из барханлита экономический эффект составляет 650 тыс. руб. в год [146, 147].

Аналогичный цех с использованием смесительной установки «Респекта» построен СКТБ «Дезинтегратор» (Таллин). В отличие от ашхабадского цеха здесь используется бесстирольная полиэфирная смола типа НПС-609-21М.

На основе инструктивно-нормативных документов, опыта проектирования и эксплуатации различных конструкций НИИЖБ, МИИТ, Гипроцветмет и др. разработали рабочие чертежи типовых конструкций из армополимербетона, а также конструкции промышленных зданий для экспериментального строительства, ванн электролиза цинка и меди, различной баковой аппаратуры для гидрометаллургических цехов, подванных эстакад и встроенных этажерок для цехов электролиза цинка и меди, фундаментов под технологическое оборудование, блочных футеровок баковой аппаратуры.

Почти 20-летний опыт разработки и внедрения армополимербетонных конструкций в промышленности показал весьма высокую экономическую целесообразность применения таких конструкций, значительное снижение трудоемкости и затрат на ремонтно-восстановительные работы.

12.3. Перспективы развития технологии полимербетонных изделий и конструкций

Анализ опыта крупносерийного производства армополимербетонных изделий и конструкций, выполненный в НИИЖБе и Гипроцветмете, позволил определить основные направления разработки более современной технологии изготовления армополимербетонных изделий и конструкций.

В двенадцатой пятилетке будут продолжены исследования по получению полимербетонов на новых видах связующих и отвердителей, в том числе по разработке более эффективных отвердителей для фурановых, карбамидных и фенолоформальдегидных связующих. В более широких объемах будут применяться различного вида суперпластификаторы, что позволит снизить продолжительность операции виброформования, а в ряде случаев перейти на литую технологию формования. Использование новых видов отвердителей и суперпласти-

фикаторов позволит в более широких диапазонах регулировать жизнеспособность полимербетонных смесей, снизить расход полимерного связующего, получить более плотную структуру и соответственно более высокие физико-механические характеристики.

Практика показала, что широко используемые во многих случаях серийные бетономешалки принудительного действия не отвечают предъявляемым требованиям как по производительности, так и по качеству получаемых полимербетонных смесей. Для этих целей более целесообразны установки фирмы «Респекта», работающие по принципу непрерывного приготовления полимербетонных смесей, и аналогичные установки, разработанные в СССР, обеспечивающие более качественное приготовление полимербетонных смесей на полиэфирных, карбамидных, фенолоформальдегидных и других смолах. Работа такой установки, совмещенной с ЭВМ, позволит перейти на новый уровень приготовления полимербетонных смесей.

Виброформование в настоящее время является одним из основных способов получения армополимербетонных изделий и конструкций, при этом на производстве, как правило, используют стандартные виброплощадки с частотой 50 Гц и амплитудой 0,3—0,5 мм.

Так как синтетические смолы обладают рядом специфических свойств: высокой вязкостью (во много раз превышающей вязкость воды, используемой в цементном вяжущем), значительной липкостью и когезионной прочностью, — то частота, амплитуда, длительность и направленность колебаний, наиболее часто применяемые при виброформовании цементного бетона, менее эффективны при формовании изделий из полимербетонов и при использовании стандартных виброплощадок, во многих случаях необходимо применять пригруз и увеличивать время виброформования. Это приводит к усложнению технологии и увеличению энергозатрат.

Н. Б. Урьев и Н. В. Михайлов показали, что для качественного уплотнения необходимо создать в высоконаполненных полимерных композициях скорость и напряжения сдвига, соответствующие наименьшему значению эффективной вязкости [137]. Они считают, что с позиций физико-химической механики наиболее эффективный способ создания таких условий — высокочастотное виброформование с частотой до 10 000 кол/мин и амплитудой 0,2 мм. Однако развитие промышленности сборного

железобетона показывает, что общая тенденция виброформования направлена на применение низкочастотного виброформования на виброплощадках типа ВРА-8, ВРА-15, имеющих частоту от 600 до 900 кол/мин и амплитуду от 3 до 10 мм.

Исследования низкочастотного виброформования высоконаполненных композиций свидетельствуют, что такое формование достаточно эффективно для армополимербетонных конструкций и должно найти более широкое применение на вновь строящихся цехах и заводах.

Анализ различных способов отверждения полимербетонов показывает, что отвердение полимербетонов в обычных условиях при температуре 18—20°С в течение 28—30 сут не может обеспечить максимально возможную полноту полимеризации полимерного связующего. Прогрев конструкций или изделий в течение 6—10 ч при 60—70°С после суточной выдержки в обычных условиях также не обеспечивает необходимую полноту отверждения [105].

Предложенный автором способ — суточное отверждение при 18—20°С и 20—24-часовой сухой прогрев при 80°С — позволил получить максимально возможную на практике степень полимеризации для широкой номенклатуры армополимербетонных изделий и конструкций. Этот способ нашел применение на большинстве действующих предприятий по производству таких конструкций. Однако общее время отверждения составляет 44—48 ч, что существенно усложняет технологический процесс и удорожает стоимость полимербетонных конструкций.

На основании многочисленных исследований предложен новый способ термообработки[1], который заключается в следующем: после окончания формования полимербетонные изделия выдерживаются в форме при 18—20°С в течение 1,5—2 ч. К этому времени под действием тепловыделения за счет экзотермической реакции полимеризации полимерного связующего температура полимербетонной смеси повышается до 60—70°С. Разогретое изделие вместе с формой помещают в камеру термообработки, в которой температуру поднимают до 80°С. При этой температуре изделие выдерживается 16—18 ч, после чего температура плавно снижается до 20—25°С в течение 3—4 ч (рис. 73).

[1] НИИЖБ совместно с Гипроцветметом.



Рис. 73. Термообработка полимербетонных конструкций с использованием теплоты саморазогрева

I — зона саморазогрева; *II* — зона подъема температуры до 80°С; *III* — зона выдержки; *IV* — зона охлаждения

Рис. 74. Характерные кривые кинетики тепловыделения цементных бетонов (*1*) и полимербетонов (*2*)

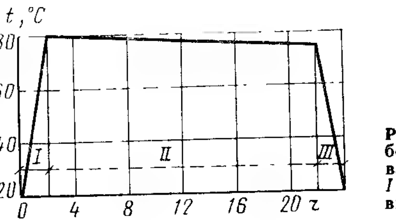


Рис. 75. Термообработка полимербетонных конструкций с использованием метода «термоса»

I — зона саморазогрева; *II* — зона выдержки; *III* — зона охлаждения

Предложенный способ позволил сократить общее время отверждения более чем в 2 раза и существенно снизить расход энергии на разогрев остывших изделий при их помещении в камеру термообработки после суточной выдержки по ранее принятому режиму. При таком способе полнота отверждения практически не отличается от показателей, характерных для ранее предложенного режима отверждения. Необходимое условие применения этого способа — масса полимербетона, укладываемая в одну форму, не должна быть меньше 450—500 кг (~0,2 м^3).

Для тонкостенных конструкций, имеющих большую поверхность теплоотдачи, и конструкций с небольшой массой полимербетона этот способ не имеет ограничений, но менее эффективен.

При производстве полимербетонов одним из наиболее энергоемких процессов является термообработка. Переход на термообработку с использованием теплоты, получаемой в результате саморазогрева полимербетонной смеси, позволил сократить расход электроэнергии на

25—30%. Однако потенциальные возможности полимербетонных смесей далеко не исчерпаны, и первостепенное значение приобретает разработка такого процесса отверждения, который позволит полностью отказаться от термообработки в специальных камерах при сохранении всех необходимых характеристик полимербетонов.

Известно, что термореактивные синтетические смолы в процессе отверждения в зависимости от вида смолы выделяют от 250—300 до 420—580 кДж на 1 кг ненаполненной смолы или от 60 000 до 140 000 кДж на 1 $м^3$ тяжелого полимербетона.

Саморазогрев цементных бетонов растянут во времени и происходит плавно в течение нескольких суток, что затрудняет использовать метод термоса при отверждении цементных бетонов. У полимербетонов реакции полимеризации или поликонденсации полимерного связующего протекают очень интенсивно и время саморазогрева составляет 1,5—2 ч (рис. 74).

Такой характер кинетики саморазогрева полимербетонных смесей и значительное количество теплоты, выделяемой при этом, позволяют весьма эффективно использовать метод «термоса» для отверждения полимербетонных изделий и конструкций [113].

Результаты экспериментальной проверки показали, что при отверждении полимербетонов на основе ФАМ и ПН-1 объемом 0,15—0,20 $м^3$ в форме, изолированной фенольным пенопластом толщиной 100 мм, в результате саморазогрева температура полимербетонной смеси подымалась до 90—100°С и сохранялась на этом уровне более 24 ч. При формовании изделия объемом больше 0,2 $м^3$ и отверждении с использованием метода «термоса» температура саморазогрева может превышать 100°С. При такой температуре саморазогрева в изделии возможно появление температурных трещин.

Для исключения трещинообразования предложен следующий способ отверждения с использованием метода «термоса». Изделие объемом более 0,2 $м^3$ формуют в обычной металлической форме и выдерживают в ней 1,5—2 ч. К этому времени в основном заканчиваются процессы экзотермических реакций полимерного связующего, и смесь разогревается до максимально возможной температуры для данного вида полимербетона и принятой массы. После этого форму устанавливают на термоизолированный поддон, накрывают крышкой «термоса» (термоизолированным кожухом) и выдерживают в «термосе» 16—18 ч. Затем крышку снимают и изделие остывает до температуры 20—25°С (рис. 75).

Физико-механические свойства полимербетонов, отвержденных методом «термоса», практически не отличаются от аналогичных свойств полимербетонов, прошедших термообработку по вышеописанным режимам.

Внедрение этого способа отверждения на вновь строящихся заводах позволит существенно снизить себестоимость полимербетонных конструкций, сократить расход электроэнергии и снизить капитальные затраты на строительство, так как отпадает необходимость в камерах термообработки.

Высокие диэлектрические характеристики полимербетонов (см. 5 главу) обусловливают высокую эффективность использования энергии токов высокой частоты (ТВЧ) и сверхвысоких частот (СВЧ-энергии) для ускоренного отверждения мелкоштучных полимербетонных изделий. При этом нагреваемый материал характеризуется в основном двумя параметрами: диэлектрической проницаемостью ε и тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$. Электрическая энергия, выделяемая в виде теплоты, пропорциональна произведению этих величин, и называется фактором или коэффициентом потерь K:

$$K = \varepsilon \operatorname{tg} \delta. \quad (74)$$

Удельная мощность, P_s, B_m, выделяемая в каждом кубическом сантиметре материала вследствие возникновения диэлектрических потерь, определяется по формуле:

$$P_s = 5{,}56 E^2 f \varepsilon \operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-7}, \quad (75)$$

где E — напряженность электрического поля в материале, кВ/см; f — частота, Гц.

Из выражения (75) следует, что если материал однороден и электрическое поле в нем равномерно, то выделение мощности, а следовательно, и нагрев будут проходить равномерно во всей массе материала. Мощность, выделяемая в материале, пропорциональна квадрату напряженности и частоте электрического поля, т. е. зависит от параметров поля. Но она пропорциональна также диэлектрической проницаемости и тангенсу угла диэлектрических потерь материала, т. е. зависит от электрических свойств материала.

Следует иметь в виду, что для каждого материала

9 Зак. 251

имеется предельное значение напряженности поля, и если ее превысить, то может произойти электрический пробой. В практике во избежание пробоев рабочую напряженность принимают в 1,5—2 раза меньше пробивной.

Экспериментальные исследования, выполненные в ЦНИИСКе, ЦНИИПодземшахтострое и НИИЖБе [75], показали, что при использовании серийных генераторов ТВЧ время полного отверждения полимербетонных кубиков с ребром 50 мм составляет 25—30 мин. К недостатку этого способа относится сравнительно большой расход электроэнергии, поэтому использование генераторов ТВЧ в промышленности можно рекомендовать в основном для отверждения контрольных образцов

Исследования влияния СВЧ-нагрева на скорость отверждения полимербетонов, выполненные И. Д. Маслаковым, свидетельствуют, что общее время СВЧ-нагрева полимербетонных смесей не превышает 3—4 мин (рис. 76). Характерная особенность СВЧ-нагрева — возможность получения достаточно высокой прочности при минимальном количестве отвердителя. Более продолжительное воздействие СВЧ-нагрева (более 3—4 мин) снижает прочностные характеристики, особенно для составов с повышенным содержанием отвердителя, что свидетельствует о появлении в образцах термической деструкции.

На рис. 77 показаны результаты испытания полимербетонных образцов, которые формовались в обычных формах и после распалубки через 8—10 ч подвергались СВЧ-нагреву. Максимальные значения прочностных характеристик и модуля упругости полимербетонов были получены уже при трехминутном воздействии СВЧ-нагрева. При использовании СВЧ-нагрева расходуется значительно меньше электроэнергии по сравнению с нагревом ТВЧ. К недостатку этого метода следует отнести отсутствие промышленных установок, пригодных для использования на предприятиях по производству полимербетонных изделий и конструкций.

В настоящее время изготовлена и проходит промышленные испытания первая самоходная установка для ускоренного отверждения полимербетонных покрытий в дорожном и аэродромном строительстве с помощью СВЧ-нагрева [151].

Вышеприведенные способы термообработки полимербетонных изделий и конструкций показывают пути

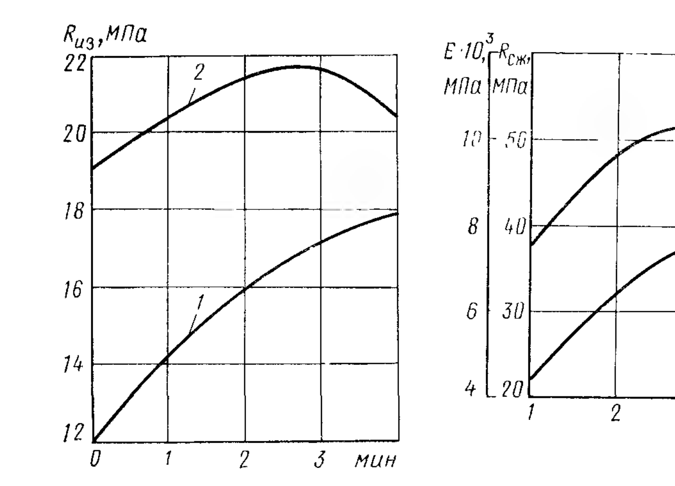


Рис. 76. Зависимость предела прочности при изгибе от продолжительности воздействия токов СВЧ
1 и *2* — полимербетон с содержанием отвердителя соответственно 14 и 20%

Рис. 77. Зависимость прочности и модуля упругости полимербетона от продолжительности воздействия токов СВЧ
1 — кубиковая прочность; *2* — модуль упругости

существенного снижения энергозатрат на этой энергоемкой операции. В то же время следует отметить, что для тонкостенных конструкций, имеющих небольшую массу и большую поверхность теплоотдачи, большинство из приведенных способов термообработки (кроме СВЧ-нагрева) недостаточно эффективно. К числу таких полимербетонных конструкций относятся декоративно отделочные плиты, подоконные доски, лестничные марши, малые декоративные формы и др. Поэтому изыскание принципиально новых путей экономии энергозатрат на стадии термообработки весьма актуально.

Для решения этой проблемы весьма перспективно использование солнечной энергии в южных районах страны. Не останавливаясь подробно на принципиальных возможностях и экономической целесообразности использования энергии солнца для термообработки цементных бетонов, так как они достаточно подробно освещены в ряде работ, необходимо отметить, что в отличие от цементных бетонов полимербетоны требуют сухого прогрева, и в этом отношении использование энергии солнца наиболее предпочтительно.

В нашей стране наибольшее количество солнечной

9* Зак. 251

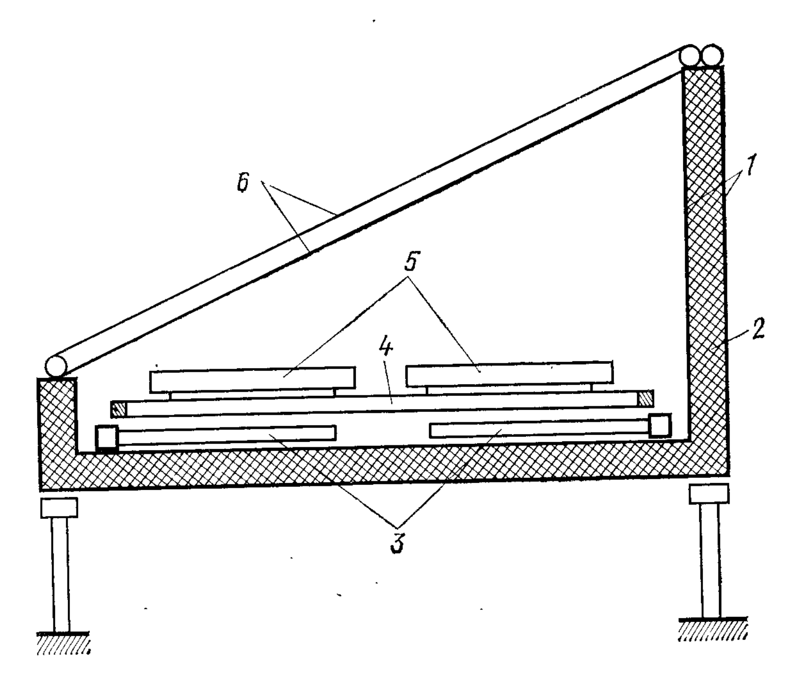


Рис. 78. Принципиальная схема гелиокамеры

1 — обшивка; *2* — теплоизоляция; *3* — трубчатые электронагреватели; *4* — конвейер; *5* — формы с изделиями; *6* — двухслойная светопрозрачная пленка

энергии поступает в районах широт между 37 и 50° параллелями.

В солнечные дни на 1 м^2 земной поверхности количество солнечной энергии составляет на широте 37° — 4,2 кВт·ч и на широте 50° — 3,3 кВт·ч. Таким образом, в южных регионах страны практически на протяжении 8 мес можно получать значительное количество солнечной энергии.

Исследования в области использования энергии солнца для термообработки полимербетонных изделий еще недостаточно широко распространены. Однако испытания разработанной под руководством К. Ч. Чощшиева гелиокамеры для конвейерной термообработки полимербетонных изделий показали ее высокую эффективность и универсальность, а также хорошие физико-механические характеристики получаемых изделий.

Гелиокамера (рис. 78) состоит из корпуса, оснащенного теплоизоляцией, двухслойного прозрачного покрытия, конвейера и электронагревателей. В течение солнечного дня температура в такой камере колеблется от 60

утром до 90°С днем. Такая температура вполне достаточна для отверждения тонкостенных изделий за время движения формы внутри камеры.

12.4. Контроль качества полимербетонных изделий и конструкций

Качество полимербетонных изделий и конструкций непосредственно зависит не только от качества исходных материалов, но и не в меньшей степени от тщательного соблюдения установленных режимов технологического процесса. Поэтому контроль качества полимербетона должен предусматривать проверку качества всех составляющих, правильность дозировки, режимов перемешивания, уплотнения и твердения.

Признаками нормального качества полимербетонной смеси служат цвет смеси при перемешивании и формовании, разогрев в процессе отверждения. Признаки нормального качества полимербетона — нарастание твердости и прочности в процессе отверждения, прочностные характеристики и однородность после отверждения.

После введения бензолсульфокислоты и качественного перемешивания полимербетонная смесь на смоле ФАМ должна иметь темно-фиолетовый цвет. Желтизна или изумрудные пятна являются признаком плохого перемешивания. Полимербетонные смеси на полиэфирной, карбамидной, фенолоформальдегидной и других видах смол после введения соответствующих отвердителей и качественного перемешивания должны иметь однородный цвет и отсутствие комковидных образований.

Через 15—20 мин после укладки в опалубку полимербетонная смесь начинает разогреваться. В конструкциях объемом от 0,2 м^3 и выше температура саморазогрева достигает 70—90°С. Слабый разогрев или отсутствие разогрева свидетельствует о плохом качестве смолы, отвердителя, неправильной дозировке или высокой влажности наполнителей и заполнителей.

Для оперативного контроля качества полимербетонов, в первую очередь его прочностных характеристик, обычно принятая термообработка (18—24 ч) не пригодна, так как в этом случае получаемые результаты испытаний не могут быть использованы для корректировки технологического процесса. Для сравнительно быстрой термообработки в крупных цехах и заводах рекоменду-

ется использовать генераторы токов высокой частоты (ТВЧ) типа ЛГС-3Б, мощностью 2 кВт, ЛД1-4 мощностью 4 кВт или печи СВЧ-нагрева.

Особенность отверждения полимербетонов токами высокой частоты заключается в том, что прогрев материала происходит равномерно по всему объему, а время для полного отверждения полимербетонных кубиков с ребром 50 мм составляет 25—30 мин для ТВЧ или 3—4 минуты для СВЧ. После охлаждения кубики испытывают, по полученным результатам судят о технологическом процессе и при необходимости его корректируют.

Для определения прочности и однородности выпускаемой продукции одновременно с укладкой полимербетона в опалубку формуют 6 кубиков с ребром 100 мм и 5 призм размером 70×70×210 мм. При этом кубики испытывают после термообработки с использованием генераторов ТВЧ, печи СВЧ-нагрева или в соответствии с режимами, принятыми для производственной продукции.

Для проверки набора прочности во время отверждения, определения модуля упругости однородности полимербетона призмы размером 70×70×210 мм проверяют на ультразвуковом приборе типа ДУК-20. Все испытания должны проводиться в соответствии с инструкцией СН-525-80 и руководствами по методам испытаний.

Для контроля прочностных характеристик готовых бетонных и полимербетонных конструкций, в том числе и в процессе их эксплуатации, в Таллинском научно-исследовательском институте строительства разработан весьма оригинальный прибор склерометр СММ-2 и аналого-цифровой преобразователь ВЕМ-4 [125].

Склерометр СММ-2 — ударное устройство, снабженное магнитоупругим преобразователем и противовесом. В отличие от других преобразователей (например, пьезоэлектрических) магнитоупругий преобразователь преобразует в электрический сигнал скорость изменения контактного усилия в момент удара, что позволяет получить на выходе датчика значительно больший по величине сигнал X_i, который имеет высокую корреляцию с прочностью бетона.

Склерометр СММ-2 подключают к аналого-цифровому преобразователю ВЕМ-4 для регистрации и одновременной статистической обработки измеряемой информации о прочности бетона, согласно запрограммированным операциям.

Прибором СММ-2 осуществляются многочисленные удары на контролируемых участках конструкции. После завершения ударов, согласно заранее установленной зависимости $\overline{R}=R(X_i)$, вычисляется среднее арифметическое значение прочности бетона $\overline{R}$ и коэффициента v. Значения $\overline{R}$ и v могут определяться как для одного участка контролируемой конструкции, так и для конструкции в целом.

Склерометр СММ-2 совместно с прибором ВЕМ-4 предназначен для определения прочности и однородности тяжелых бетонов и полимербетонов в диапазоне 10—90 МПа. Масса склерометра СММ-2 — 1,2 кг, ВЕМ-4 — 3 кг. Питание приборов как автономное (12 В), так и от сети переменного тока (220 В).

Трудоемкость контроля прочности и однородности бетонов приборами СММ-2 и ВЕМ-4 по сравнению с эталонным молотком и ультразвуковыми приборами в несколько раз меньше, при этом повышается эффективность и оперативность контроля. Например, для получения результатов измерения и статистического анализа качества бетона по прочности и однородности при проверке 10 участков конструкции (100 измерений) требуется не более 0,25 чел.-ч [125].

12.5. Техника безопасности

При проектировании цехов и заводов по производству полимербетонных изделий и конструкций необходимо предусматривать соответствующие мероприятия, в том числе по вентиляции, очистным сооружениям, утилизации отходов и противопожарным мероприятиям, учитывая токсичность, огне- и взрывоопасность, а также предельно допустимые концентрации (ПДК) этих веществ в воздухе (табл. 78).

В целях защиты от загрязнения воздушного бассейна, отсос от камер термообработки следует направлять на утилизацию или на сжигание. Остальные вентиляционные выбросы необходимо выводить на высоту, достаточную для рассеивания их до 0,3 ПДК от концентрации в воздухе рабочей зоны производственных помещений, а также до ПДК в атмосферном воздухе населенных пунктов.

При производстве работ по изготовлению полимербетонных изделий и конструкций необходимо соблюдать

Таблица 78. Характеристики вредных веществ, выделяющихся в процессе производства полимербетонов

Вещество	ПДК паров, мг/м³		Температура вспышки, паров, °С	Концентрационные пределы воспламенения паров, % по объему	Агрессивность к металлу
	в воздухе рабочей зоны производственных помещений	в атмосферном воздухе населенных пунктов			
Полимербетон ФАМ (ФА)					
Фурфурол	10	0,05	61	1,8—3,4	Неагрессивен
Монофурфурилиденацетон	0,1	0,001	80	—	»
Ацетон	200	0,35	–20	2,55—12,8	»
Серная кислота	1	0,1	—	—	Агрессивен
Бензол	5	0,8	10,7	1,5—8	Неагрессивен
Полимербетон ПН					
Стирол	5	0,003	34	1,1—6,1	»
Нафтенат кобальта	5	0,003	34	1,1—6,1	»
Гипериз	1	0,001	—	—	»
Полимербетон УКС					
Формальдегид	0,5	0,001	—	7—72	Неагрессивен
Солянокислый анилин	3	0,03	—	—	Агрессивен
Полимербетон ФАЭД					
Эпихлоргидрин	1	0,02	35	1,2—13,3	Неагрессивен
Толуол	50	0,6	4	1,3—7	То же
Фурфурол	10	0,05	61	1,8—3,4	»
Ацетон	200	0,35	—20	2,55—12,8	»
Полиэтиленполиамин	1	—	—		
Полимербетон ММА					
Метилметакрилат	50	0,1	10	2,1—12,5	»
Все виды полимербетонов					
Пыль, содержащая до 70% свободного SiO_2	2	0,15	—	—	»

все действующие правила, предусмотренные СНиП III-4-80 «Техника безопасности в строительстве» и требования инструкции по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них, СН 525-80.

В производственных помещениях электрооборудование и электроосвещение должны быть заземлены. Во время производства в помещениях запрещается разводить огонь, пользоваться паяльными лампами, производить сварочные и другие работы, при которых возможно образование искр и возникновение пламени.

Работы необходимо проводить только при включенной приточно-вытяжной вентиляции. При аварийной остановке вентиляции работы должны быть прекращены. В камерах термообработки после их загрузки полимербетонными изделиями или конструкциями вытяжная вентиляция должна работать круглосуточно. В рабочих помещениях необходимо систематически следить за состоянием воздушной среды.

При поступлении на работу рабочие должны пройти медицинский осмотр. Периодические медицинские осмотры рабочих должны производиться не реже 1 раза в год. Перед допуском к самостоятельной работе рабочие должны пройти курс обучения, инструктаж по технике безопасности и пожарной опасности.

Рабочие должны иметь спецодежду и индивидуальные защитные средства: комбинезон из плотной ткани, прорезиненный фартук, резиновые сапоги, перчатки и фильтрующий противогаз марки «А» для аварийных ситуаций.

На производстве должны быть оборудованы гардеробные для хранения чистой одежды и белья и отдельного хранения спецодежды, медицинские аптечки, умывальники и душ с горячей водой. Выполнение операций, связанных с приготовлением и формованием полимербетонных смесей, должно производиться в резиновых перчатках. После окончания работы необходимо принять горячий душ.

Глава 13. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В настоящее время стоимость синтетических смол и мономеров все еще довольно высока, поэтому стоимость полимербетонов в основном определяется стоимостью

полимерного связующего. По мере развития химической промышленности и увеличения производства мономеров и олигомеров их стоимость будет непрерывно уменьшаться. Улучшается и качество выпускаемых продуктов, что позволило разработать ряд новых видов полимербетонов на более дешевых фенолоформальдегидных, карбамидных и других смолах. Работы в этом направлении будут продолжаться и в дальнейшем. В то же время, судя по опыту ценообразования на мировом рынке, это снижение имеет определенные пределы и цены на смолы останутся в 10—20 раз выше цен на минеральные вяжущие. Как показала экономическая оценка, сравнение стоимости синтетических смол со стоимостью портландцемента или других вяжущих приводит к неправильным выводам. Так как в полимербетонах количество связующего составляет не более 10% по общей массе, а трудозатраты на изготовление примерно те же, что и при изготовлении цементных бетонов, более правильное представление дает отпускная стоимость конструкций, выполненных из тех и других материалов (табл. 79).

Таблица 79. Стоимость конструкций, выполненных из различных бетонов

Вяжущее или связующее	Стоимость 1 м³ конструкций, руб.	
	легкие бетоны	тяжелые бетоны
Портландцемент		60—80
Карбамидная смола типа УКС	60—80	80—100
Фенолоформальдегидная	160—180	200—220
Фурановая типа ФАМ	180—200	220—250
Полиэфирная типа ПН-1	200—220	250—300

Расчеты показывают, что конструкции из тяжелых армополимербетонов дороже аналогичных железобетонных в 2—4 раза. В то же время более высокая прочность армополимербетонов позволяет значительно сократить материалоемкость. В некоторых случаях объем армополимербетонных конструкций можно уменьшить в 1,5—2 раза по сравнению с железобетонными. При этом отпадает необходимость в многодельной и дорогостоящей химической защите железобетонных конструкций. С учетом снижения материалоемкости и стоимости химической защиты исходная стоимость армополимербетонных

конструкций приближается к стоимости железобетонных конструкций, а в некоторых случаях она может быть и ниже. Если учесть, что в условиях интенсивного воздействия агрессивных сред долговечность армополимербетонных конструкций в 3—5 раз выше железобетонных с химической защитой, то станет очевидна высокая их надежность и рентабельность.

Анализ внедрения конструкций и изделий из армополимербетонов в различных отраслях промышленности и народного хозяйства, выполненный НИИЖБом, Гипроцветметом, Донецким ПромстройНИИпроектом, Институтом сейсмостойкого строительства и другими организациями, показал высокую экономическую эффективность таких конструкций.

Например, при внедрении легких, химически стойких полимербетонных плит для покрытия пола в животноводческих комплексах Краснодарского края в зависимости от вида используемого связующего экономическая эффективность составляет 2,5—9,6 руб/м². Внедрение декоративно-отделочных плит из полимербетона на полиэфирных смолах, изготовляемых в Ашхабадском цехе обеспечивает годовой экономический эффект 25 руб/м². Годовой экономический эффект от внедрения тюбингов из полимербетонов на основе фенолоформальдегидных смол на шахтах объединения «Прокопьевуголь» около 40 руб/м³. Анализ показал, что наибольшая экономия была получена при внедрении армополимербетонных конструкций и баковой аппаратуры на предприятиях цветной металлургии. Применение полимербетонов при изготовлении баковой аппаратуры только на двух предприятиях дало возможность отказаться от различных футеровок, сэкономить около 1000 т свинца и большое количество графитовых блоков, уменьшить трудоемкость изготовления аппаратуры в 5—15 раз, увеличить срок службы конструкций в 5 раз, снизить расход электроэнергии при эксплуатации каждой ванны примерно на 1000 кВт·ч в год, сократить утечку блуждающих токов в 10 раз, а также повысить качество получаемого цветного металла [116]. Внедрение полимербетона в цехах с сильноагрессивной средой обеспечивает годовую экономию от 200 до 600 руб. на каждый кубометр полимербетона.

Приведем пример расчета экономической эффективности внедрения армополимербетонных ванн в цехах электролиза меди средней мощности в сравнении с тра-

диционным вариантом, когда ванны изготовлены из железобетона, а в качестве химической защиты используются вкладыши из винипласта.

Годовая экономическая эффективность определялась по формуле:

$$Э = (C_с + E_н K_с) - (C_н + E_н K_н), \quad (76)$$

где $C_с$ и $C_н$ — годовые эксплуатационные расходы по старым (эталонным) и новым конструкциям ванн; $K_с$ и $K_н$ — капиталовложения по старым (приведенным) и новым конструкциям ванн; $E_н$ — нормативный коэффициент для предприятий медной промышленности, $E_н = 0{,}15$.

I. *Капитальные затраты K*

1. Стоимость изготовления и установки армополимербетонной ванны, руб.:

стоимость изготовления ванны	— 672
« арматуры	— 27
« установки (монтаж) ванны	— 24
Итого	— 723
Начисления 25,08 %	— 182
Всего	— 905

$$K_н = 905 \text{ руб.} \cdot 2472 \text{ шт.} = 2337160 \text{ руб.}$$

2. Стоимость изготовления и установки железобетонной ванны с вкладышем из винипласта, руб.:

стоимость изготовления ванны	— 215
« установки ванны	— 16
« обеспыливания и окраски бетонной поверхности битумным лаком № 177 (в 3 слоя)	— 9
« оклейки наружных стен ванны стеклотканью эпоксидной мастикой (в 2 слоя)	— 114
« футеровки ванны винипластом	— 445
Итого	— 799
Начисления 25,08%	— 200
Всего	— 999

Так как срок эксплуатации полимербетонных ванн в 3 раза больше, чем у железобетонных, а затраты на капитальный и текущий ремонт в 3 раза ниже, приведенные капитальные затраты по старым конструкциям ванн составят:

$$K_с = 999 \text{ руб.} \cdot 3 \cdot 2472 = 7408584 \text{ руб.}$$

II. Общие годовые эксплуатационные расходы C

В соответствии с «Методикой и нормами для определения стоимости эксплуатации промышленных зданий на стадии их проектирования» (ЦНИИпромзданий. — М.: 1971) годовые эксплуатационные расходы определяют по формуле:

$$C = C_{ам} + C_{тп} + C_{ст} + C_с. \quad (77)$$

1. Годовой объем амортизационных отчислений

$$C_{ам} = C_{ор}\,(H_{рем} + H_{кр})/100, \quad (78)$$

где $C_{ор}$ — сметная стоимость сооружения (приведенная); $H_{рем}$ — норма отчислений на полное восстановление сооружения, $H_{рем} = 10$; $H_{кр}$ — норма отчислений на капитальный ремонт, $H_{кр} = 4$.

Годовой объем амортизационных отчислений при эксплуатации новых конструкций ванн (армополимербетонных)

$$C^н_{ам} = 2337160\,(10 + 4)/100 = 313204 \text{ руб.}$$

Годовой объем амортизационных отчислений при эксплуатации старых конструкций ванн:

$$C^с_{ам} = 7408594\,(10 + 4)/100 = 1037201 \text{ руб.}$$

2. Годовой объем текущих расходов

$$C_{тр} = K\,K_{тр}/100, \quad (79)$$

где $K_{тр}$ — показатель годового объема текущих ремонтов, $K_{тр} = 2{,}3\%$.

Годовой объем текущих расходов при эксплуатации новых конструкций ванн:

$$C^н_{тр} = K_н K_{тр}/100 = 2337160 \cdot 2{,}3/100 = 51454{,}7 \text{ руб.}$$

Годовой объем амортизационных отчислений при эксплуатации старых конструкций ванн:

$$C^с_{тр} = K_с K_{тр}/100 = 7408584 \cdot 2{,}3/100 = 170397{,}4 \text{ руб.}$$

3. Годовой объем расходов на эксплуатацию санитарно-технических систем $C_{тр}$ и санитарно-гигиенические работы $C_{сг}$ принимают в размере 1% сметной стоимости $C_{ор}$

Тогда для новых конструкций ванн:

$$C^н_{ст} + C^н_{сг} = 2337160/100 = 23371 \text{ руб.}$$

Для старых конструкций ванн:

$$C^с_{ст} + C^с_{сг} = 7408584/100 = 74086 \text{ руб.}$$

Общий объем годовых эксплуатационных расходов составляет:

$$C_с = 1037201 + 170397 + 74086 = 1281684 \text{ руб.};$$
$$C_н = 313204 + 51454 + 22371 = 387029 \text{ руб.}$$

III. Годовая экономическая эффективность от внедрения полимербетонных ванн в данном цехе:

$$Э = [1281684 + (0{,}15 \cdot 7408584)] - [387029 + (0{,}15 \cdot 2337160)] = 1655368 \text{ руб.}$$

Таким образом, замена железобетонных ванн с винипластовым вкладышем на полимербетонные в действующем цехе электролиза меди средней мощности обеспечивает ежегодную экономическую эффективность более 1,6 млн. руб.

В Гипроцветмете выполнены расчеты экономической эффективности для большинства армополимербетонных конструкций, которые применяются в цветной металлургии. Основные виды этих конструкций и их экономические показатели приведены в табл. 80.

При строительстве нового цеха электролиза цветных металлов такой же мощности, в котором кроме электролизных ванн будут использованы и другие виды армополимербетонных конструкций, годовая экономия составит около 7 млн. руб.

Следует отметить, что учет экономических факторов при разработке и внедрении новых производств, а также новых материалов и конструкций на их основе может дать реальную картину экономической эффективности лишь при условии, что он опирается на достаточно обоснованные закономерности, отражающие реальную взаимосвязь между затратами труда, материалов, энергии, качеством и стоимостью конечного продукта.

Таблица 80. Экономическая эффективность внедрения конструкций из армополимербетонов

Вид зданий и сооружений	Конструкция	Количество элементов конструкций на цех средней мощности, шт.	Годовая экономическая эффективность		
			уменьшение трудоемкости на цех, чел.-дн.	по стоимости: на элемент конструкции, руб.	по стоимости: на цех средней мощности, тыс. руб
Одноэтажные промышленные здания	Свая	2976	1331	2,9	8,6
	Фундамент	124	4484	570	70,7
	Колонна	124	485	172	21,4
	Подкрановая балка	120	362	322,4	38,7
	Покрытие	75	18000	7268	545
Баковая аппаратура	Увлажнительная башня	1	720	43640	43,64

До недавнего времени вопросам конкретной экономики в строительстве не уделялось должного внимания, и это во многих случаях приводило к тому, что действующие цены не отражали фактических затрат труда на производство того или иного изделия и не учитывали их срока службы. Следовательно, такие цены не могли быть положены в основу строгого экономического расчета или анализа.

Существовавшая методология ценообразования, учитывала лишь затраты труда и стоимость материала при изготовлении изделия, принимала заключенный в оборудовании труд овеществленным, т. е. бесплатным, и не учитывала качество выпускаемого изделия и его срок службы. Такая методология порождала ряд экономических противоречий между интересами конкретных предприятий и народным хозяйством в целом.

Сущность этих противоречий можно показать на следующем примере. Замена железобетонных колонн подванных эстакад с многодельной химзащитой на армополимербетонные не только резко снижает материалоемкость и трудозатраты на их изготовление и монтаж, но и приводит к значительному повышению качества и долговечности таких конструкций. Однако эффект повышения качества и срока службы не только не представляет интереса для строительных трестов, поскольку действующая система ценообразования не предусматривает дифференциации цен в зависимости от их качества и срока службы, но во многих случаях снижает для них показатели выполнения плана в рублях.

Мы остановились на этих вопросах потому, что при дальнейшем экономическом анализе нам придется столкнуться с недостаточно обоснованными ценами на исходные материалы и калькуляциями заводской себестоимости, которые составлены с учетом интересов только данного предприятия, но не всего народного хозяйства в целом.

Технологический процесс изготовления изделий и конструкций из бетонов в зависимости от типа производства, вида принятого связующего и применяемого оборудования может иметь различные варианты. Поэтому при организации производства и разработке технологии исходя из реальных условий необходимо выбрать такой процесс, который будет обеспечивать необходимую производительность при наименьшей себестоимости и высоком качестве выпускаемой продукции.

Известно, что для конкретного цеха или предприятия, приступающего к выпуску новой продукции из полимербетонов, организация производства начинается с проведения необходимых научно-исследовательских работ, проектирования комплекса из стандартного и нестандартного оборудования, его изготовления, наладки и завершающей стадии — пуска промышленного предприятия. Для определения экономической эффективности и целесообразности всех произведенных затрат лучше всего воспользоваться методиками расчета, предложенными АН СССР и акад. В. А. Трапезниковым. Для правильного использования этой методики применительно к нашим конкретным случаям необходимо остановиться на основных положениях и предпосылках, которые заключаются в следующем.

Экономический эффект от внедрения нового прогрессивного оборудования или строительной конструкции обусловлен несколькими источниками. Их следует рас-

сматривать как с точки зрения интересов предприятия, так и с точки зрения интересов всего народного хозяйства.

Первым источником экономии является увеличение производительности предприятия. Дополнительный эффект от этого источника получит и народное хозяйство, поскольку увеличение производительности предприятия эквивалентно строительству добавочной производственной мощности.

Вторым источником эффективности является экономия материалов и энергии. Кроме экономии, получаемой предприятием, народное хозяйство также получит дополнительный эффект, так как уменьшение потребления материалов и энергии эквивалентно строительству новых производственных мощностей, производящих материалы и энергию.

Третьим источником экономии является экономия рабочей силы, которая особенно ощутима в отдаленных районах.

Четвертым источником эффективности является улучшение качества продукции. Если себестоимость продукции непосредственно зависит от качества, то предприятие реально ощущает этот эффект. В большинстве случаев цена продукции от ее качества не зависит. При такой системе предприятие, стремясь к снижению себестоимости продукции, оказывается заинтересованным скорее в ухудшении качества, чем в его улучшении. С позиции народного хозяйства качество определяет ценность изделия для потребления, так как улучшение качества увеличивает надежность и срок службы конструкции. В конечном итоге качество оказывается эквивалентным количеству. Взаимную связь количество — качество можно характеризовать коэффициентом качества.

Непременным условием экономической эффективности внедрения нового промышленного предприятия является определенный срок окупаемости капиталовложений. При правильно выбранном технологическом процессе и соответствующем оборудовании срок окупаемости, как правило, ниже нормативного времени и составляет не более двух — трех лет.

При расчете экономической эффективности необходимо учитывать также фактор времени, который сказывается в том, что экономия, полученная в разные сроки, неэквивалентна: чем позднее получен экономический эффект, тем меньше его ценность. Например, 1 руб., сэкономленный через 10 лет, эквивалентен 39 коп., сэкономленным сегодня, а через 20 лет эквивалентен лишь 15 коп. Чтобы учесть это обстоятельство, необходимо разновременные экономические эффекты привести к одному моменту при помощи функции выгод. В простых случаях функцию выгод определяют по формуле сложных процентов:

$$\Theta_{(\tau)} = (1+\alpha)^{-\tau}. \qquad (80)$$

Коэффициент α рекомендуется принимать равным 0,1.

За начало времени отсчета ($\tau=0$) может быть принят момент пуска предприятия, тогда время τ до пуска системы следует принимать с отрицательным знаком. За начало отсчета времени можно считать и момент вложения средств. В этом случае τ всегда положительно. Каждый из этих способов имеет свои положительные и отрицательные стороны.

Доходы или расходы могут быть единовременными, пропорциональными времени и со сложной зависимостью от времени. В первом случае доходы (расходы) равны $\Sigma R(0)\tau$, где R — единовременный доход (расход) при $\tau=0$.

Второй случай характеризует, например, эксплуатационные издержки. Пусть их экономия составит $И$ руб. в год. Суммарная экономия издержек за время τ, приведенная к моменту пуска предприятия:

$$R' = \int_0^{\tau} И(1+\alpha)^{-\tau}\,d\tau, \qquad (81)$$

где R' — текущий доход (расход) в единицу времени в момент τ.

Обозначив $v=(1/\ln)(1+\alpha)$, из формулы (81) можем найти

$$R' = И\tau(1-e^{-\tau/v}). \qquad (82)$$

При $\alpha \leqslant 0{,}15$ $v=1{,}02/\alpha$ (погрешность в пределах $\pm 3\%$).

Третий случай характеризуется затратами, например, на создание оборудования. Тогда стоимость оборудования, приведенная к моменту пуска системы C', согласно выражению (81), будет

$$C'_у = C_у(1+\alpha)^{0,5\tau_у}, \qquad (83)$$

где $C_у$ — общая стоимость комплекса оборудования (без учета процентов).

Расчет эффективности использования комплекса оборудования для изготовления армополимербетонных кон-

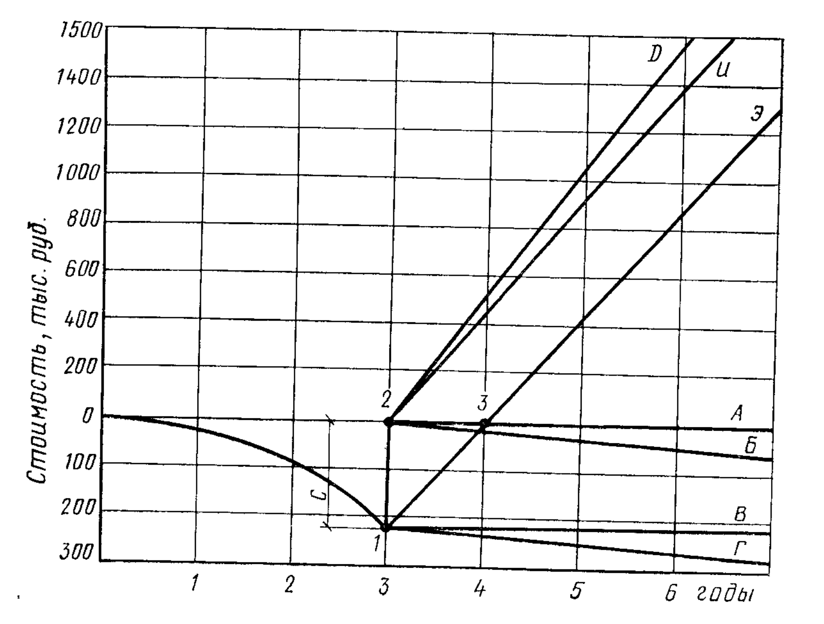


Рис. 79. Диаграмма экономической эффективности внедрения новых видов полимербетонных конструкций

струкций можно характеризовать диаграммой экономической эффективности (рис. 79).

На диаграмме линия *А* характеризует затраты, связанные с созданием и пуском оборудования. С момента ввода в эксплуатацию оборудования оно начинает давать определенный экономический эффект, который на диаграмме показан линией *Д*. Одновременно с этим предприятие начинает вести расходы на содержание (обслуживание, ремонт и амортизацию), показанные линией *Б*. Линия *В* изображает капитальные затраты на оборудование. Сложив линии *Б* и *В*, мы получим линию *Г*, которая характеризует общие затраты на оборудование. Исключив расходы на содержание оборудования из соответствующих сумм экономического эффекта, определяют экономию эксплуатационных издержек — линия *И*. Эта линия получается в результате вычитания линии *Б* из линии *Д*.

В течение определенного времени после пуска оборудования получаемый доход (экономия издержек) идет на покрытие капитальных затрат. Исключение капитальных затрат из дохода обусловливает перемещение основания линии *И* из точки *2* в точку *1*, после чего она займет положение, обозначенное на диаграмме линией *Э*. Эта линия характеризует окончательный экономический эффект, получаемый предприятием в результате внедрения нового оборудования и прогрессивных строительных конструкций. Точка *3* в месте ее пересечения с осью времени τ характеризует срок окупаемости данного предприятия $T_{о.пр}$, годы, который может быть определен по формуле:

$$T_{о.пр} = С/И. \quad (84)$$

Еще более ощутимые результаты будут получены, если рассматривать эту систему с позиций народного хозяйства. В этом случае в большей степени повышается экономия эксплуатационных издержек и значительно сокращаются сроки окупаемости капитальных затрат.

Из приведенных технико-экономических расчетов видно, что переход на изготовление химически стойких армополимербетонных строительных конструкций, особенно баковой аппаратуры для промышленных предприятий с наличием высоко агрессивных сред, вместо железобетонных с многодельной химической защитой позволяет сократить до минимума расход пока еще дорогих и дефицитных полимерных материалов, снизить общую материалоемкость конструкций, в 2—3 раза уменьшить трудоемкость, в десятки раз сократить утечку электротока и в 3—5 раз увеличить срок службы. Перечисленные преимущества позволили на действующих предприятиях получить реальный экономический эффект от 200 до 600 руб. на 1 м³ внедренного армополимербетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Аверченко В. П., Дубровский В. Б.** Изменение прочности эпоксидных компаундов при облучении нейтронами//Тр. МИСИ. — М., 1972. вып. 99. — С. 98—104.
2. **Агаджанов В. И.** Экономика повышения долговечности и коррозионной стойкости строительных конструкций. — М.: Стройиздат, 1976. — 112 с.
3. **Анохин В. В.** Хімія фізико-хімія полімерів. — Киев: Вища школа, 1971. — 370 с.
4. **Абдужабаров Х. С., Елшин И. М., Маматов Ю. М.** Некоторые свойства фураноэпоксидных компаундов и материалов, полученных на их основе // Гидролизное производство. 1973. — № 2. — С. 24.
5. **Альшиц И. М.** Полиэфирные стеклопластики для судостроения. — Л.: Судостроение, 1964. — 288 с.
6. **Андриевская Г. Д.** Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. — М.: Наука, 1967. — С. 3—14.
7. **А. С. 366208 (СССР).** Способ получения водорастворимых АЦФ смол/Н. И. Бородкина, А. В. Варламова//БИ. 1963. № 3.
8. **А. С. 184690 (СССР).** Кислотостойкий материал / В. Я. Долматов, И. П. Ким//БИ. 1966, № 5.
9. **А. С. 241790 (СССР).** Устройство для измерения внутренних объемных усадочных напряжений / Л. О. Лепарский, В. В. Патуроев//БИ. 1969. № 14.

10. **А. С. 375536 (СССР).** Устройство для определения интегральных усадочных напряжений при отверждении материалов / Л. О. Лепарский, В. В. Патуроев//БИ. 1973. № 16.
11. **А. С. 539005 (СССР).** Кислотостойкая композиция / В. В. Патуроев, И. Е. Путляев, Н. Ф. Шестеркина и др. // БИ. 1976. № 46.
12. **А. С. 562535 (СССР).** Полимербетонная смесь / В. В. Патуроев, И. Е. Путляев, Г. Н. Сыпченко и др. // БИ. 1977. № 23.
13. **А. С. 697451 (СССР).** Полимербетонная смесь / М. Г. Чентемиров, И. Е. Путляев, В. В. Патуроев и др. // БИ. 1979. № 42.
14. **А. С. 717106 (СССР).** Полимерная композиция для тепло- и гидроизоляции теплопроводов / И. Е. Путляев, В. В. Патуроев, А. С. Красовицкий и др. // БИ. 1980. № 7.

15. **А. С. 729986 (СССР).** Полимербетонная смесь / И. Е. Путляев, В. В. Патуроев, И. Б. Уварова и др. // БИ. 1980. № 9.
16. **А. С. 740725 (СССР).** Полимербетонная смесь / В. В. Патуроев, И. Е. Путляев, И. Б. Уварова и др. // БИ. 1980. № 22.
17. **А. С. 796220 (СССР).** Полимербетонная смесь / М. Г. Ченгемиров, В. В. Патуроев, И. Е. Путляев и др. // БИ. 1981. № 2.
18. **А. С. 800162 (СССР).** Полимербетонная смесь / В. В. Патуроев, И. Е. Путляев, В. А. Клевцов и др. // БИ. 1981. № 4.
19. **А. С. 903339 (СССР).** Бетонная смесь / И. Е. Путляев, Н. Ф. Шестеркина, В. В. Патуроев и др. // БИ. 1982. № 5.
20. **А. С. 922129 (СССР).** Клеевая композиция для склеивания бетонных конструкций / В. В. Патуроев, И. Е. Путляев, В. А. Якушин и др. // БИ. 1982. № 15.
21. **А. С. 1046223 (СССР).** Полимерсиликатная смесь для изготовления кислотостойких изделий / В. В. Патуроев, Н. Ф. Шестеркина, Л. А. Сухарева и др. // БИ. 1983. № 37.

22. **А. С. 1073212 (СССР).** Полимербетонная смесь / В. В. Патуроев, О. М. Сысоев, Г. К. Соловьев и др. // БИ. 1984. № 6.
23. **Аракелян А. А.** и др. К вопросу определения прочности и деформативности бетона при растяжении // Тр. координационного совещ. по гидротехнике. — Л.: Энергия, 1968. Вып. 41. — С. 48—51.
24. **Ахвердов И. Н.** и др. Моделирование напряженного состояния бетона и железобетона. — Минск, 1973. — 231 с.
25. **Бабушкина М. И.** Жидкое стекло в строительстве. — Кишинев: Картя молдовеняскэ, 1971. — 223 с.
26. **Баженов Ю. М.** Бетонополимеры. М., Стройиздат, 1983. — 472 с.
27. **Балалаев Г. Л., Медведев В. М., Мощанский Н. А.** Защита строительных конструкций от коррозии. — М., Стройиздат, 1966. — 224 с.
28. **Бартеньев Г. М., Зуев Ю. К.** Прочность и разрушение высокоэластических материалов. — М., Химия, 1964. — 387 с.
29. **Басин В. Е., Берлин А. А.** Проблемы адгезионной прочности//Механика полимеров. 1970. № 2. — С. 303—310.
30. **Байриев С.** Составы и свойства легких полимербетонов на основе фенолформальдегидных смол: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1981. — 19 с.
31. **Х. Байнхауэр, Э. Шмакке.** Мир в 2000 году. — М.: Прогресс, 1973. — С. 3—25.
32. **Белканов А. Ф.** и др. Применение полимербетонов в цветной металлургии/ЦНИИцветмет экономики и информ.—М., 1980. — 70 с.
33. **Белов А. В.** Исследование влияния жидких агрессивных сред на изменение физико-механических свойств составов на основе термореактивных смол: Автореф. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М.: 1970. — 19 с.
34. **Беляев В. Е.** Особенности расчета армополимербетонных конструкций при различных температурах // Исследование строительных конструкций с применением полимерных материалов. / Воронежский политехнический ин-т, 1980. — С. 14—33.
35. **Берг О. Я.** Некоторые вопросы теории деформаций и прочности бетона // Известия ВУЗов. Строительство и архитектура. 1967. № 10. — С. 41—55.
36. **Берлин А. А.** и др. Полиэфиракрилаты. — М.: Наука, 1967. — 372 с.
37. **Берлин А. А., Басина В. Е.** Основы адгезии полимеров. — М.: Химия, 1974. — 391 с.
38. **Берлин А. А.** Термическая деструкция фенолформальдегидного резита в изотермических условиях // Высокомолекулярные соединения. 1968. Т. 10. № 8. — С. 1913—1920.

39. **Бородкина Н. И., Вахтангова Е. А.** и др. Получение, применение и модифицирование АЦФ смол // Пластические массы. 1971. № 4. — С. 11—15.

40. **Бородина В. Н.** Исследование закономерностей адсорбционного модифицирования минеральных наполнителей и пигментов и его влияния на структурно-механические свойства полимерных материалов: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1966. — 15 с.

41. **Вознесенский В. А. и др. Современные методы оптимизации композиционных материалов. — Киев:** Будівельник, 1983. — 144 с.
42. **Волгушев А. Н., Патуроев В. В и др. Применение серы для**

пропитки поровой структуры строительных материалов//Бетон и железобетон. 1976. № 11. — С. 38—39.
43. **Воробьев В. А.** и др. Трудновоспламеняемый стеклопластик ФАС//Строительные материалы, 1973. № 2. — С. 22—23.
44. **Воробьев В. А. и др.** Горючесть полимерных строительных материалов. — М.: Стройиздат, 1978. — 225 с.
45. **Воронков М. П., Трофимов Б. П.** Будущее органического синтеза//Наука и жизнь. 1977. № 9. — С. 112—117.
46. **Гольдман А. Я., Рабинович А. А.** О прочности и закономерностях деформаций при сдвиге некоторых сетчатых полимеров//Механика полимеров. 1966. № 2. — С. 214—228.
47. **Готлиб Е. М., Киселева Р. С.** Исследование устойчивости при старении эпоксикаучуковых связующих полимеррастворов//Полимерные строительные материалы. — Казань, 1978. Вып. 2. — С. 66—67.
48. **Гуль В. Е.** Структура и прочность полимеров. — М.: Химия, 1978. — 328 с.
49. **Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.** Структура и механические свойства полимеров. — М.: Высшая школа, 1972. — 320 с.
50. **Гуль В. Е.** и др. Электропроводящие полимерные материалы. — М.: Химия, 1968. — 218 с.
51. **Давыдов С. С.** и др. Армополимербетон в строительных конструкциях//Строительство и архитектура. 1976. № 4. — С. 3—20.
52. **Давыдов С. С., Мощанский Н. А., Патуроев В. В., Чебаненко А. И.** Химически стойкие конструкции из полимербетонов//РИЛЕМ: Материалы и конструкции. — Париж, 1972. № 26. — С. 99—104.
53. **Десов А. Е.** Некоторые вопросы структуры, прочности и деформативности бетонов//Структура, прочность и деформативность бетонов. — М., 1966. — С. 4—58.
54. **Дерешкевич Ю. В.** и др. Антикоррозионная защита аппаратов и строительных конструкций. — М.: Лесная промышленность, 1967. — 505 с.
55. **Джабаров В. М.** Разработка технологии и изучение свойств бетонополимеров для применения в условиях сухого и жаркого климата: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. — М., 1979. — 21 с.
56. **Елшин И. М.** Полимербетоны в гидротехническом строительстве. — М.: Стройиздат, 1980. — 192 с.
57. **Жаврид С. С.** и др. Использование отходов химических предприятий для создания строительных изделий и конструкций//Строительство и архитектура Белоруссии. 1978. № 1. — С. 34—36.
58. **Жаврид С. С.** и др. Полимерфосфогипс — новый строительный материал//Сельское строительство Белоруссии. 1978. № 2. — С. 14—15.
59. **Заиченко А. Р.** и др. Новые конструктивные решения комплекса травильных ванн из полимербетона//Промышленное строительство. 1975. № 4. — С. 41—42.
60. **Залан Л. М.** Исследование конструктивных свойств мелкозернистого фурфоролацетонового полимербетона с учетом ползучести: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Воронеж, 1969. — 14 с.
61. **Зайцев Н. Б., Поддубный И. Я.** Изучение термической деструкции полистирола методом пиролитической газовой хроматографии//Высокомолекулярные соединения. 1975. Т. 17. № 5.—С. 1130—1135.
62. **Зубов П. И., Киселев А. В.** и др. Исследование влияния межмолекулярного взаимодействия полимер — твердое тело на механические свойства полимерных покрытий // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 1. — С. 139—142.
63. **Зубов П. И.** и др. Исследование кинетики формирования ненаполненных полиэфирных покрытий//Коллоидный журнал. 1966. Т. 28. — С. 645—647.
64. **Зубов П. И.** и др. Исследование механизма структурообразования наполненных полиэфиров//Коллоидный журнал. 1968. Т. 30. № 3. — С. 375—378.
65. **Зубов П. И., Сухарева Л. А.** Структура и свойства полимерных покрытий. — М.: Химия. 1982. — 256 с.
66. **Иванов А. М.** Фурфуролацетоновый полимербетон — конструкционный строительный материал//Конструктивные и химически стойкие полимербетоны. — М.: НИИЖБ, Стройиздат, 1970. — С. 35—53.
67. **Иванова И. И.** Исследование и разработка конструкций емкостей из армополимербетона для получения цветных металлов с учетом влияния агрессивных сред: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1980. — 24 с.
68. **Ильюшин А. А., Огибалов А. М.** О критерии длительной прочности полимеров. — Механика полимеров. 1966, № 6.—С. 828—832.
69. **Инструкция** по проектированию и изготовлению баковой аппаратуры из армополимербетона, ВСН—01—78/МЦМ СССР, 1979. — 94 с.
70. **Калинин Н. Н.** и др. Твердые органические диэлектрики//Электро-радио-материалы. — М.: Высшая школа, 1981. — С. 110—133.
71. **Каргин В. А., Слонимский Г. Л.** Краткие очерки по физикохимии полимеров. — М.: Химия, 1967. — 227 с.
72. **Кирилишин В. П.** Кремнебетон. — Киев: «Будівельник», 1975. — 110 с.
73. **Киселев М. С., Сухарева Л. А., Патуроев В. В., Зубов П. И.** Исследование физико-механических свойств армированных покрытий. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. — М.: Наука, 1967. — С. 187—194.
74. **Князев А. Д., Сапунов М. В.** О классификации электромагнитных помех//Радиотехника. 1976. т. 31. № 6. — С. 106—109.
75. **Ковальчук Л. М., Баскакин Е. Н., Патуроев В. В.** Изготовление конструкций и деталей из древесных материалов и пенопластов. — М.: Лесная промышленность, 1971. — С. 82—95.
76. **Козлов П. М.** Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой. — М.: Химия, 1966. — 361 с.
77. **Корецкий В. П.** Исследование долговечности фуранового полимербетона защитных облицовок гидросооружений: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Л., 1977. — 25 с.
78. **Крайс Р.** Полимербетоны и области их применения в ФРГ//Бетон и железобетон. 1983. № 4. — С. 27—28.
79. **Красильникова О. М.** Полимербетоны с повышенными диэлектрическими характеристиками: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1982. — 23 с.
80. **Крылова Л. М.** и др. Исследование влияния взаимодействия на границе полимер — твердое тело на механические свойства алкидных покрытий//Механика полимеров. 1967. № 1. — С. 19—23.

81. **Лепарский Л. О.** Установка для изучения остаточных влажностных напряжений//Заводская лаборатория. 1966. № 12. — С. 1520—1521.
82. **Лещинский М. Ю.** Испытание бетона (справочное пособие). — М.: Стройиздат, 1980. — 360 с.
83. **Липатов Ю. С.** Физико-химия наполненных полимеров.—М.: Химия, 1977. — 304 с.
84. **Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.** О некоторых закономерностях адсорбции макромолекул из растворов. — Коллоидный журнал. 1965. — Т. 27, № 2. — С. 217—223.
85. **Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.** Адсорбция полимеров. — Киев: Наукова думка, 1972. — 196 с.
86. **Логинов В. С., Кашковская Е. А., Астафьев Н. А.** Тяжелый пластобетон — материал для защиты от излучений//Бетон и железобетон. 1968. № 4. — С. 20—21.
87. **Лосев И. П., Тростянская Е. Б.** Химия синтетических полимеров. — М.: Химия, 1971. — 615 с.
88. **Манзий В. П.** Разработка технологии и изучение свойств бетонных изделий, пропитанных расплавом серы: Автореф. дис. на соиск. уч .степ. канд. техн. наук. — М., 1983. — 22 с.
89. **Марчукайтис Г. В.** К вопросу расчета объемного напряженного состояния бетонополимера во время полимеризации//Железобетонные конструкции: Тр. Вильнюсского ИСИ. — Вильнюс, 1979. Вып. 9. — С. 69—75.
90. **Микалаускене А. В.** Разработка и исследование электропроводящего материала на основе минеральной ваты и синтетического связующего: Автореф. канд. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1980. — 21 с.
91. **Микульский В. Г., Козлов В. В.** Склеивание бетона. — М.: Стройиздат, 1975. — 240 с.
92. **Михайлов К. В., Патуроев В. В., Седлов М. Г., Фанталов А. М.** Применение химически стойких строительных конструкций в цветной металлургии // Бетон и железобетон. 1980. № 4. — С. 14—19.
93. **Моисеев В. Д.** и др. Термическая деструкция конденсационных смол //Пластические массы. 1962. № 6. — С. 11—15.
94. **Мощанский Н. А., Патуроев В. В.** Конструктивные и химически стойкие полимербетоны. — М.: Стройиздат, 1970. — 194 с.
95. **Мощанский Н. А., Путляев И. Е.** и др. Химически стойкие мастики, замазки и бетоны на основе термореактивных смол. — М.: Стройиздат, 1968. — 184 с.
96. **Налимов В. В., Чернова Н. А.** Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. — М.: Наука, 1965. — 340 с.
97. **Никонов М. Р., Патуроев В. В.** Бетонополимеры и характерные особенности их структуры//Бетон и железобетон. 1974. № 8 — С. 21—24.
98. **Новый** вид химической продукции — полимерная сера: Обзор. информ./НТИ НИИТЭХИМ. — М., 1982. — 37 с.
99. **Оболдуев А. Т.** К вопросу повышения термоустойчивости полимербетонных конструкций//Промышленное строительство. 1980. № 6. — С. 13—14.
100 **Огибалов П. М., Суворова Ю. В.** Механика армированных пластиков. — М., 1965. — 479 с.

101. **Орловский Ю. И.** Свойства пропитанных серой бетонов// Бетон и железобетон. 1979. № 2. — С. 9—10.
102. **Е. Охама.** Состояние и перспективы развития полимербетонов и бетонополимеров в Японии//Бетон и железобетон. 1980. № 3. — С. 34—36.
103. **Патент** США, № 25074, 1959/Райт А. Х.
104. **Патуроев В. В.** Применение полимербетонных конструкций в строительстве//Сталеполимербетонные строительные конструкции. М.: Стройиздат, 1972. — С. 263—277.
105. **Патуроев В. В.** Технология полимербетонов. — М.: Стройиздат, 1977. — 240 с.
106. **Патуроев В. В., Путляев И. Е.** Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты. — М.: Стройиздат, 1975. — 219 с.
107. **Патуроев В. В., Сарицкая С. З.** Цветной полимербетон для покрытий полов//Строительство и архитектура Узбекистана. 1978. № 10. — С. 40—41.
108. **Патуроев В. В., Сухарева Л. А.** — Зависимость внутренних напряжений в клеевых соединениях от режимов склеивания//Изготовление строительных конструкций на основе пластмасс/ЦНИИСК.— М.: Стройиздат, 1966. — С. 99—105.
109. **Патуроев В. В.** Основные виды полимербетонов и перспективы их развития // Бетон и железобетон. 1984. № 8. — С. 4—5.
110. **Патуроев В. В., Красильникова О. М.** и др. Возгораемость полимербетонов и огнестойкость конструкций из них // Бетон и железобетон. 1976. № 3. — С. 25—26.
111. **Патуроев В. В., Серых Р. Л.** и др. Влияние армирования на напряженно-деформированное состояние бетонополимера // Бетон и железобетон. 1980. № 5. — С. 25—26.
112. **Патуроев В. В., Соловьев Г. К., Красильникова О. М.** Optimization of Dielectric Properties of Polymer Concrete. //Plasties in of Material and Structural engineering. — Praque, 1981. — С. 321—324.
113. **Патуроев М. В., Свиридов В. Г., Мурзаев М.** Термообработка полимербетонных изделий и конструкций // Химически стойкие полимербетоны / НИИЖБ. — М.: Стройиздат, 1983. — С. 50—53.
114. **Патуроев В. В., Волгушев А. Н.** и др. Разработка режимов технологии пропитки золобетона в расплаве серы // Строительство и архитектура Узбекистана. 1978. № 11. — С. 42—44.
115. **Патуроев В. В., Орловский Ю. И., Манзий В. П.** Технология пропитки бетонных изделий расплавом серы//Бетон и железобетон. 1983. № 7. — С. 28—29.
116. **Патуроев В. В., Фанталов А. М.** и др. Опыт применения полимербетонов при строительстве гидрометаллургических цехов медного, цинкового и свинцового производства/ЦБТИ Минтяжстроя СССР. — М., 1972. — 22 с.
117. **Патуроев В. В.** Длительная прочность полимербетонов // Конструктивные и химически стойкие полимербетоны / НИИЖБ — М.: Стройиздат, 1970. — С. 21—34.
118. **Панасюк В. В.** Предельное равновесие хрупких тел с трещинами. — Киев: Наукова думка, 1968. — 246 с.
119. **Путляев И. Е., Шестеркина Н. Ф.** и др. Влияние модифицирующих добавок на процесс отверждения и свойства полимерсиликатных композиций // Строительные материалы. 1976. № 2. — С. 32—33.
120. **Путляев И. Е.** и др. Трубы из полимерсиликатного раство-

ра для коллекторных сетей//Строительство и архитектура Узбекистана. 1979. № 9. — С. 12—21.

121. **Пустовойтов В. П.** и др. Стеклопластики в строительстве. — М.: Стройиздат, 1978. — 212 с.

122. **Ратинов В. Б., Иванов Ф. М.** Химия в строительстве.—М.: Стройиздат, 1977. — 220 с.

123. **Расчеты** и применение конструкций из армополимербетонов в строительстве / Цветметинформация. — М., 1975. — 238 с.

124. **Сарницкая С. З.** Разработка и исследование химически стойких полимербетонов на основе ацетоноформальдегидных полимеров: Автореф. канд. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1979.— 21 с.

125. **Саммал И. Ю.** и др. Склерометрический магнитоупругий метод для определения прочности бетона // Бетон и железобетон. 1983. № 2. — С. 18—20.

126. **Скупин Л.** Полимерные растворы и пластбетоны. — М.: Стройиздат, 1967. — 175 с.

127. **Сагалаев Г. В., Симонов-Емельянов И. Д.** Оценка свойств межфазного слоя в наполненных полимерных системах//Пластические массы. 1973. № 2. — С. 48—52.

128. **Соловьев Г. К., Алиев Б. А., Патуроев В. В.** Влияние вида синтетической смолы на свойства легких полимербетонов // Бетон и железобетон. 1976. № 8. — С. 17—19.

129. **Соловьев Г. К.** и др. Диэлектрические свойства полимербетонов // Исследование бетонов с применением полимеров. — М.: Стройиздат, 1980. — С. 16—24.

130. **Соломатов В. И., Клюкин В. И.** и др. Армополимербетон в транспортном строительстве. — М.: Транспорт, 1979. — С. 232.

131. **Субботкин М. И., Курицина Ю. С.** Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла. — М.: Стройиздат, 1967. — 135 с.

132. **Сухарева Л. А., Патуроев В. В.** и др. Влияние модифицирующих добавок на механические и защитные свойства полиэфирных покрытий//Строительные материалы. 1965. № 3.—С. 23—24.

133. **Сухарева Л. А.** и др. Исследование влияния зародышей структурообразования на механические и теплотехнические свойства полимерных покрытий // Высокомолекулярные соединения. 1966. Т. 8. № 11. — С. 1857—1859.

134. **Сухарева Л. А.** Влияние структурных превращений на свойства полимерных покрытий: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. — М., 1969. — 35 с.

135. **Темкина Р. З.** Синтетические клеи в деревообработке.—М.: Лесная промышленность, 1971. — 286 с.

136. **Уголев Б. Н.** и др. Контроль напряжений при сушке древесины. — М.: Лесная промышленность, 1980. — 203 с.

137. **Урьев Н. Б., Михайлов Н. В.** Склеивание твердых поверхностей высоконаполненными полимерными клеями при вибрации // Строительные материалы. 1968. № 5.—С. 10—11.

138. **Фанталов А. М., Патуроев В. В.** Высокомеханизированное изготовление полимербетонных конструкций//Бетон и железобетон. 1979. № 8. — С. 16—18.

139. **Фанталов А. М.**—Разработка и внедрение конструкций на основе полимеров в цветной металлургии // Проектирование предприятий цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1979. — С. 223—231.

140. **Федоров В. С.** Армополимербетонные конструкции повышенной огнестойкости: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1980. — 22 с.

141. **Филатова С. И.** Исследование стойкости цементных и полимерных бетонов в агрессивных средах кондитерского производства: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М.: НИИЖБ, 1968. — 20 с.

142. **Фридман В. В.** Статистический метод в исследовании состава полиэфирного полимербетона // Строительные материалы. 1970. № 6. — С. 28—29.

143. **Ходаков Г. С.** Основные методы дисперсного анализа порошков — М.: Стройиздат, 1968. — 199 с.

144. **Чехов А. П.** Защита строительных конструкций от коррозии. — Киев, Высшая школа, 1977. — 214 с.

145. **Чебаненко А. И.** и др. Реологические свойства армированного полимербетона // Исследование строительных конструкций с применением полимерных материалов / Воронежский политехн. ин-т, 1980. — С. — С. 7—14.

146. **Чощшиев К. Ч., Патуроев В. В., Путляев И. Е.** Изготовление отделочных плит на поточной линии // Бетон и железобетон. 1980, № 9. — С. 23—24.

147. **Чощшиев К. Ч.** Технология полимербетонов с использованием барханных песков. — Ашхабад изд-во, «Ылым» АН ССР, 1983. — 329 с.

148. **Чуйко А. В.** Органогенная коррозия. — Саратов, 1978. — 230 с.

149. **Чуйко П. К.** Исследование механических свойств полимербетона для конструкций шпал: Автореф. дис. соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 1969. — 21 с.

150. **Шемердяк Б. М.** и др. Антикоррозионные покрытия на предприятиях калийной промышленности: Обзор. информ. НИИТЭХИМ. — М., 1977. — 24 с.

151. **Швидко Я. И., Марьянов Э. Л.** Аэродромные покрытия с применением полимерных материалов. — М.: Транспорт, 1982. — С. 88.

152. **Энциклопедия** полимеров. Т. 2. — М., 1974. — С. 325—332.

153. *Minke G.* Schweffelbeton-Experimente mit einem neuen Baustoff. — «Deutsche Bauzeitschrift». 1978. N 10. S. 1385—1388.

154. *Proceedings* of: Sulphur—81 an International Conference on Sulphur. — Calgari, Alberta, Canada, 1981. P. 731.

155. *Antiacid* cement, Farbwerke Holeslt A. C. Fr. Pat. N 1135065, 1957.

156. *Bares R. A.* Furane Resin Concrete and its Application to Large Diameter Sewer Pipes. «Polymers in concrete» International Symposium, Publication SP—58, American Concrete Institute. — Detroit, 1978.

157. *Kukacka L. E. and De Puy G. W.* Concrete-Polymer Materials—Fourth Topical Report, Brookhaven National Laboratory. — New York, 1972, Series 50328.

158. *Improvements* of concretes with oilymers, Brit., Pat. N 5511408, 1942.

159. *Polymers* in concrete. Third International Congress on Polymer in Concrete. — Koriyama, Japan, 1981,

160. *Polymers* i Concrete. Fourth International Congress. — Darmstadt, BRD, 1984.

161. *L. Czarnecki.* Introduction to material model of Polymer Concrete. Fourth International Congress, 1984, p. 59—64.
162. *H. Schorn.* Theoretical comparison between resin Concrete, resin modified Concrete and resin impreguated Concrete. Fourth International Congress, 1984, p. 3—10.
163. *H. J. Dey.* Bonded Joints at machine tool frames of Polymer Concrete. Fourth International Congress, 1984, p. 129—133.
164. *H. Tanner.* Application of Polymer Concrete in the machine design. Fourth International Congress, 1984, p. 139—143.
165. *R. Kreis.* The industrial production of units made of Polymer Concrete. Fourth International Congress, 1984, p. 283—288.
166. *Zeldin A., Kukacka L., Carciallon.* Polymer Systems in Gedthermal Applications. — Journal of Applied Polymer Sciens. v. 23. 1979. p. 3179—3191.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Производственное издание

Патуроев Василий Васильевич

ПОЛИМЕРБЕТОНЫ

Редакция литературы по строительным **материалам и конструкциям**
Зав. редакцией *И. Х. Паназашвили*
Редактор *Н. Б. Либман*
Технический редактор *М. Г. Ангерт*
Корректор *Е. А. Степанова*

ИБ № 4094

Сдано в набор 15.06.87 Подписано в печать 23.10.87 Т-17380
Формат 84×108/32 Бумага книжно-журнальная Гарнитура «Литературная»
Печать высокая Усл. печ. л. 15,12 Усл. кр.-отт. 15,33 Уч.-изд. л. 16,0
Тираж 7800 экз. Изд. № IVI—1453 Зак. 251 Цена 80 коп.

Стройиздат. 101442, Москва, Каляевская, 23а.

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 142110, г. Подольск, ул. Кирова, 25